

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 AVRIL 1904,

PRÉSIDENTE DE M. MASCART.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADEMIE.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la méthode horistique de Gylden.*  
Note de M. H. POINCARÉ.

« Dans un Ouvrage intitulé *Nouvelles recherches sur les séries employées dans les théories des planètes* (Stockholm, imprimerie centrale, 1892), Gylden a exposé deux méthodes qu'il appelle *horistiques*; la première de ces méthodes soulève d'assez graves objections; M. Backlund et moi, nous avons montré qu'elle conduisait, dans certains cas, à des résultats inadmissibles et qu'on ne devait l'employer qu'avec circonspection (Cf. *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 50 et 291; *Bulletin astronomique*, t. XIX, p. 433). J'ai pensé, en conséquence, qu'il y avait lieu d'examiner de plus près la seconde de ces méthodes et de la soumettre à la discussion. Rappelons d'abord en quelques mots en quoi elle consiste.

» Gylden considère (*loc. cit.*, p. 227 et suiv.) l'équation suivante :

$$(1) \quad \frac{d^2 z}{dv^2} + z - \beta z^3 = X.$$

» Le coefficient de  $z$  que Gylden appelle  $Z$  est une constante, du moins dans la partie de l'Ouvrage que je cite (p. 227 à 234); je puis donc prendre les unités de façon à le réduire à 1.

» Nous avons

$$X = - \sum A_n \cos G_n, \quad G_n = 2\lambda_n v + B_n;$$

les  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $\lambda_n$  ont des valeurs constantes données et  $2\lambda_n$  est voisin de 1.

» Gylden pose

$$z = \frac{\gamma}{1 + \psi},$$

de façon que  $\psi$  et  $\gamma$  sont définies par les équations

$$(2) \quad \frac{d^2\psi}{dv^2} - 2v^2\psi = (1 - \psi)v^2 - \beta \frac{\dot{\gamma}^2}{1 + \psi},$$

$$(3) \quad \frac{d^2\gamma}{dv^2} + (1 - v^2)\gamma = (1 + \psi)X + \frac{2}{1 + \psi} \frac{d\psi}{dv} \frac{d\gamma}{dv} - \frac{2\gamma}{(1 + \psi)^2} \left( \frac{d\psi}{dv} \right)^2 \gamma.$$

» Nous appelons  $v^2$  une constante choisie de telle sorte que  $\psi$  soit une série trigonométrique; et nous devons intégrer (2) et (3) en faisant d'abord  $\psi = 0$  dans les seconds membres, puis à la deuxième approximation, en remplaçant, dans ces seconds membres,  $\psi$  par la valeur trouvée en première approximation, et ainsi de suite.

» On trouve ainsi :

$$(4) \quad \gamma = \sum x_n \cos G_n, \quad x_n = \frac{\Lambda_n}{4\lambda_n^2 - 1 + v^2},$$

et ensuite

$$(5) \quad v^2 = \frac{\beta}{2} \sum x_n^2, \quad \psi = \sum \frac{\beta x_n x_p}{4(\lambda_n \pm \lambda_p)^2 + 2v^2} \cos(G_n \pm G_p).$$

» La seconde équation (4) et la première équation (5) permettent de calculer les  $x$  et  $v^2$  et donnent pour ces quantités des valeurs limitées.

» Il est évident qu'on n'a le droit d'opérer ainsi qu'à la condition que les termes négligés dans les seconds membres de (2) et (3) soient plus petits que ceux dont on tient compte. Or, nous avons, dans le second membre de (2), un terme pour lequel il peut y avoir doute et qu'il convient de discuter; c'est le terme

$$2 \frac{d\psi}{dv} \frac{d\gamma}{dv};$$

on trouve

$$(6) \quad 2 \frac{d\psi}{dv} \frac{d\gamma}{dv} = \sum \frac{\beta x_i x_j x_n}{2(\lambda_i \pm \lambda_j)^2 + v^2} (\lambda_i \pm \lambda_j) \lambda_n \cos(G_i \pm G_j \pm G_n).$$

» Nous ne retiendrons que les termes critiques, c'est-à-dire ceux où le coefficient de  $v$  est voisin de 1. Il suffit pour cela de prendre

$$G_i + G_j - G_n \quad \text{ou} \quad G_i - G_j + G_n.$$



» Soient  $\alpha$  une quantité de l'ordre de  $A_n$ , et  $\sigma$  une quantité de l'ordre de  $2\lambda_n - 1$ .

» Deux cas sont à distinguer : ou bien  $\sigma^3$  est grand par rapport à  $\beta x^2$ , et alors  $x$  est de l'ordre  $\frac{\alpha}{\sigma}$  et  $v^2$  de celui de  $\frac{\beta x^2}{\sigma^2}$ , et le terme général de (6) est, au plus, de l'ordre de

$$\frac{\beta x^3}{\sigma} = \frac{\beta x^3}{\sigma^4} = x \frac{\beta x^2}{\sigma^3},$$

généralement petit par rapport à  $x$  et même, dans certains cas, par rapport à  $\alpha$ ; dans ces cas, la méthode horistique est applicable, mais alors elle est inutile, puisque le terme dit *horistique*  $v^2$  est très petit par rapport à  $4\lambda_n^2 - 1$ .

» Ou bien  $\sigma^3$  est petit par rapport à  $\beta x^2$ , ou est du même ordre; alors  $x$  est de l'ordre de  $\sqrt[3]{\frac{\alpha}{\beta}}$ ; le terme général de (6) est alors (si l'on prend  $\lambda_i + \lambda_j$ ,  $G_i + G_j - G_n$ ) de l'ordre de

$$\beta x^3 = \alpha.$$

» Il est donc de même ordre que  $X$ , c'est-à-dire que les termes dont on tient compte.

» Si nous supposons que  $X$  se réduit à un seul terme  $-A \cos G$ , et que nous supposons  $\sigma$  négligeable devant  $v^2$ ; il vient :

$$\begin{aligned} v &= x \cos G, & x &= \frac{2A}{\beta x^2}, & v^2 &= \frac{\beta}{2} x^2, \\ \psi &= \frac{\beta x^2}{4} \cos 2G, & \frac{dy}{dv} &= -x \sin G, & \frac{d\psi}{dv} &= -\frac{\beta x^2}{2} \sin 2G, \\ 2 \frac{dy}{dv} \frac{d\psi}{dv} &= \beta x^3 \sin 2G \sin G = A(\cos 3G - \cos G). \end{aligned}$$

» Il n'y a pas à retenir le terme en  $\cos 3G$  qui n'est pas critique; mais le terme  $-A \cos G$  est critique et l'on n'a pas le droit de le négliger, puisqu'il est juste égal au terme conservé  $X$ .

» Dans le cas où  $X$  se réduit à un seul terme, la méthode horistique *convenablement modifiée* est légitime, non pas pour la recherche de la solution générale de l'équation (1), mais pour celle d'une solution particulière qui est celle que j'appelle *solution périodique*. Cette méthode *correctement appliquée* donne

$$y = + \sqrt[3]{\frac{4A}{3\beta}} \cos G,$$

tandis que la formule de Gylden donne

$$\nu = \sqrt[3]{\frac{2A}{\beta}} \cos G.$$

» L'erreur de Gylden est d'autant plus singulière qu'il a lui-même traité le cas où X se réduit à un seul terme, par des formules qui deviennent exactes quand on veut se borner à la solution périodique.

» Ce n'est pas méconnaître les services éminents que Gylden a rendus à la Science, que de signaler les erreurs qu'il a pu commettre et qui pourraient tromper ses successeurs; je crois que c'est, au contraire, rendre service à sa mémoire; aussi ne crains-je pas de formuler nettement ma conclusion.

» Ceux qui voudront appliquer la méthode horistique risquent d'arriver à des résultats fantastiques; il y a des cas où elle peut être inoffensive; il n'y en a pas où elle peut être utile.

» On voit, *a fortiori*, combien est vaine l'illusion des personnes qui espèrent tirer de la méthode horistique des développements uniformément convergents au sens géométrique du mot.

» Quant à la conclusion finale de l'Ouvrage, à savoir que les termes d'ordre élevé de la fonction perturbatrice ne peuvent jamais produire de libration, elle est manifestement fausse. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la présence de l'argon dans les gaz des fumerolles de la Guadeloupe.* Note de M. H. MOISSAN.

« Notre confrère, M. A. Lacroix, ayant eu l'obligeance de recueillir à notre intention quelques échantillons de gaz des fumerolles de la Guadeloupe, nous en donnons aujourd'hui l'analyse.

» Ces échantillons présentent un certain intérêt, en particulier le premier, qui a été recueilli par déplacement au fond d'une dépression de terrain qui formait cuvette et qui était remplie d'eau à 96°. Les gaz ainsi obtenus ne peuvent donc pas être souillés d'air atmosphérique. Les flacons ont été fermés dans l'eau chaude acide, au milieu de laquelle barbotaient les bulles gazeuses. Lorsque nous avons ouvert ces flacons sur la cuve à mercure, une forte dépression nous a indiqué que nos appareils avaient bien conservé le vide partiel qui résultait de l'augmentation de température des gaz au moment où ils avaient été recueillis.



» Une analyse quantitative nous a démontré que ces gaz étaient très différents de ceux des fumerolles de la Martinique. Ils ne renferment ni méthane, ni hydrogène, ni oxyde de carbone.

» *Guadeloupe. Fumerolle du Nord.* — Le gaz, contenu dans un flacon de 1<sup>l</sup>, était, bien entendu, saturé de vapeur d'eau. Il noircissait légèrement le mercure dès qu'il était à son contact et renfermait des traces de gaz acide chlorhydrique.

» Comme gaz absorbable par la potasse, il ne contenait que de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier composé a été séparé par une solution de sulfate de cuivre. L'oxygène, qui s'y trouvait en petite quantité, a été analysé par le pyrogallate de potassium. Le résidu inabsorbable ne donnait pas de vapeur d'eau et d'acide carbonique par détonation avec l'oxygène <sup>(1)</sup>. Il ne diminuait pas de volume au contact du brome et du sous-chlorure de cuivre en solution acide. Enfin, nous avons pu doser, dans le gaz restant, l'argon au moyen du calcium métallique <sup>(2)</sup>. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

Eau.....	Gaz saturé
Acide chlorhydrique.....	Traces
Vapeur de soufre.....	Traces
Hydrogène sulfuré.....	2 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> , 7
Acide carbonique.....	52,8
Oxygène... ..	7,5
Azote.....	36,07
Argon.....	0,73
Carbures d'hydrogène.....	Néant
Oxyde de carbone.....	Néant

» La petite quantité de liquide qui était restée dans le flacon au moment où l'on a recueilli les gaz présentait une réaction acide, contenait de l'hydrogène sulfuré, un peu d'acide chlorhydrique, des traces de fer et de chaux, et du soufre en suspension. Ce liquide ne renfermait pas d'acide sulfurique.

» *Guadeloupe. Fumerolle Napoléon.* — Les mêmes procédés, appliqués

<sup>(1)</sup> Nous avons vérifié par la réaction de Stockes que ce gaz ne renfermait pas trace d'oxyde de carbone.

<sup>(2)</sup> H. MOISSAN, *Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique* (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 600).

aux gaz de la fumerolle Napoléon, nous ont donné les résultats ci-dessous :

Eau .....	Gaz saturé
Acide chlorhydrique.....	Néant
Vapeur de soufre.....	Traces
Hydrogène sulfuré.....	4 <sup>cm</sup> <sup>3</sup> ,5
Acide carbonique.....	69,5
Oxygène.....	2,7
Azote .....	22,32
Argon .....	0,68
Hydrogène .....	Néant
Carbure d'hydrogène.....	Néant
Oxyde de carbone.....	Néant

» Le liquide qui restait dans le flacon était très acide, saturé d'acide carbonique; il ne contenait pas d'acide chlorhydrique, mais renfermait une notable quantité d'acide sulfurique. On y trouvait, en suspension, un dépôt contenant du soufre et une petite quantité de sels de chaux et de sesquioxyde de fer.

» Ce dernier échantillon est plus curieux que le précédent à cause de sa faible teneur en oxygène. La quantité d'argon, bien qu'un peu plus faible que dans la fumerolle du Nord, s'élève encore à 0,68 et nous reconnaissons que cet élément s'est rencontré dans tous les gaz des fumerolles que nous avons analysés jusqu'ici <sup>(1)</sup>.

» En résumé, ces deux échantillons de la Guadeloupe paraissent appartenir à ces dégagements de gaz volcaniques dans lesquels les produits carbonés sont complètement brûlés, par suite d'un appel d'air, ainsi que Fouqué l'a démontré pour les éruptions de Santorin. La petite quantité d'hydrogène sulfuré qui, dans les deux cas, reste dans ces gaz a pu échapper à la combustion par suite de l'excès de vapeur d'eau dans laquelle elle était noyée, ou bien elle peut provenir de réactions secondaires qui se sont produites à température élevée en présence de la vapeur d'eau. »

---

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du mont Pelé à la Martinique* (*Comptes rendus*, t. CXXXV, 1902, p. 1085).



CHIMIE MINÉRALE. — *Action du silicium sur l'eau à une température voisine de 100°.* Note de MM. H. MOISSAN et F. SIEMENS.

« On a regardé jusqu'ici le silicium pur comme n'attaquant pas l'eau à la température de 100°. Cependant, si l'on place du silicium amorphe bien pur ou du silicium cristallisé, réduit en poudre fine, dans un petit tube de verre contenant de l'eau distillée à la température de 95°, on reconnaît qu'après 6 heures à 12 heures de contact, il y a décomposition de cette eau, et production de silice hydratée. En effet, si l'on emploie des cristaux très minces de silicium qui se laissent traverser par la lumière en prenant une coloration jaune, comme M. Vigouroux l'a démontré (<sup>1</sup>), on voit, au microscope, qu'à la fin de l'expérience chaque cristal est entouré d'une gaine transparente de silice hydratée. L'expérience a été répétée un grand nombre de fois avec différents échantillons de silicium et les résultats ont toujours été identiques. Il faut avoir soin seulement de ne pas trop agiter le silicium dans l'eau.

» Nous avons pu du reste mettre en évidence cette décomposition de l'eau par le silicium d'une autre façon.

» Nous avons placé le silicium en poudre au fond d'un tube à essai d'un diamètre assez grand et rempli d'eau distillée. Au-dessus de ce silicium, se trouvait un petit entonnoir renversé qui supportait un tube fermé à l'une de ses extrémités et rempli d'eau afin de pouvoir recueillir les gaz s'il s'en dégagait. Tout le système est disposé dans un bain-marie maintenu à une température de 95° à 98° et abandonné à lui-même. Après plusieurs heures, on voit nettement se former de petites bulles à la surface du silicium, petites bulles qui finissent par se détacher et se réunir dans le tube retourné et plein d'eau.

» Le gaz, ainsi recueilli, est formé d'une petite quantité d'air et, en grande partie, d'hydrogène que nous avons fait détoner dans l'eudiomètre.

» D'autre part, si l'on maintient l'appareil à une température voisine de 100° pendant un temps assez long, on peut recueillir le composé d'apparence hyaline qui se forme lentement dans cette réaction. Si l'on fait l'analyse de ce composé, on reconnaît qu'il répond à la formule de la silice hydratée.

---

(<sup>1</sup>) VIGOUROUX, *Le silicium et les siliciures métalliques* (*Ann. de Phys. et de Chim.*, 7<sup>e</sup> série, t. XII, 1897, p. 64).



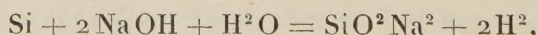
» Nous avons fait cette expérience avec le silicium amorphe pur, avec le silicium cristallisé de Deville, avec celui de Wöhler, et nous avons toujours trouvé le même résultat. Mais, comme il nous paraissait difficile d'admettre la décomposition de l'eau par le silicium à une température aussi basse, nous avons répété ces expériences en opérant dans du platine et en employant une eau distillée préparée dans un alambic de même métal. Dans ces nouvelles conditions, la décomposition de l'eau ne se produit plus, même si l'on prolonge l'expérience pendant 12 ou 24 heures. Chaque mince cristal de silicium reste complètement brillant, ne s'entoure pas de silice et ne détermine aucun dégagement gazeux.

» Il en est de même si l'on opère encore dans le verre, mais en ayant soin d'ajouter, à l'eau, une trace d'acide, par exemple d'acide fluorhydrique. Au contraire, la décomposition va se produire même dans le platine, si nous additionnons l'eau distillée d'une goutte de soude, de potasse et même d'ammoniaque.

» Enfin, nous allons exagérer cette réaction, si nous répétons cette expérience dans du verre, en présence d'une trace d'ammoniaque.

» A la suite de ces dernières expériences, l'interprétation de la réaction devient, dès lors, très simple. La petite quantité d'alcali, cédée par le verre à l'eau, permet à la réaction de s'amorcer et de se poursuivre. Nous sommes en présence de l'action d'une solution alcaline étendue sur le silicium et la décomposition lente, mais continue, que nous venons d'indiquer s'explique aisément.

» Il se produit tout d'abord, même en solution très étendue, du silicate de potassium et de l'hydrogène, en vertu de la réaction bien connue



puis la petite quantité de silicate alcalin produite est dissociée par l'eau, il se forme de la silice hydratée et l'alcali, mis en liberté, attaque une nouvelle quantité de silicium.

» De sorte qu'une quantité très faible d'alcali peut servir à transformer une quantité relativement grande de silicium en silice hydratée avec dégagement d'hydrogène.

» Pour plus de certitude, nous avons tenu à répéter cette expérience dans un vase de silice fondue préparé par la maison Hoereus de Hanau. Dans ces conditions, l'eau distillée, ayant été préparée dans un alambic de platine, n'attaquait pas le silicium, parce qu'elle ne contenait pas trace d'alcali.



» Ces expériences sur l'influence que peut exercer, sur une décomposition, une trace d'alcali fournie par le verre, viennent donc à l'appui des considérations émises par la Commission internationale des poids atomiques sur le danger d'employer des appareils de verre pour certaines analyses particulièrement délicates. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une nouvelle fonction entière.*

Note de M. G. MITTAG-LEFFLER.

« Dans ma Note du 12 octobre de l'année dernière, j'ai introduit une nouvelle fonction entière possédant la propriété de s'approcher indéfiniment de zéro quand la variable indépendante va vers l'infini le long d'un vecteur déterminé quelconque.

» Cette fonction a le défaut d'être assez compliquée et il est difficile de se rendre compte, par des formules approximatives, de sa valeur dans différentes parties du plan.

» Mais, d'un autre côté, une fonction de cette nature, comme je le montrerai dans la suite par un certain exemple, peut servir utilement dans des recherches assez subtiles. C'est donc un problème qui n'est pas dépourvu d'intérêt que de trouver une nouvelle fonction n'ayant plus l'inconvénient de celle que j'ai introduite la première.

» On obtient une telle fonction par l'intermédiaire de l'intégrale

$$\frac{1}{2\pi i} \int_L e^{e^z} e^{-e^z} \frac{dz}{z-x},$$

où le contour L, qui doit être parcouru dans le sens direct, est le même que le contour d'intégration de l'intégrale

$$\int_L e^{e^z} \frac{dz}{z-x}$$

que j'ai considérée dans ma Note du 11 avril dernier; c'est-à-dire que ce contour est composé en partie de deux droites parallèles à l'axe des  $z$ , infinies dans le sens positif de cet axe et situées de côté et d'autre de lui à une distance intermédiaire entre  $\frac{\pi}{2}$  et  $\frac{3\pi}{2}$  et en partie par une droite réunissant ces parallèles, orthogonale à l'axe réel et coupant cet axe en un point arbitraire. En supposant  $x$  situé du même côté de L que les points réels

négatifs infiniment distants, cette nouvelle intégrale définit une fonction entière de  $x$ , soit  $E(x)$ , et l'égalité

$$E(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_L e^{e^z} e^{-e^x} \frac{dz}{z-x}$$

a lieu pour tous ces points  $x$ .

» On démontre sans difficulté que la fonction  $E(x)$  a le caractère demandé. Je n'entrerais pas ici dans une étude plus approfondie de la fonction. Je ferai seulement la remarque suivante :

» Faisons

$$\frac{E[\omega(x-1)]}{E(0)} = \sum_{v=0}^{\infty} K_v(\omega) x^v.$$

Chacune des constantes  $K_v(\omega)$  est une fonction entière de  $\omega$ .

» Nous pouvons substituer les  $K_v(\omega)$  aux  $H_v(\omega)$  qui figuraient dans ma Note du 11 avril et qui étaient d'une nature beaucoup plus compliquée.

» On obtient alors, en donnant à  $\mathfrak{A}$  et à  $F\mathfrak{A}(x)$  la même signification que dans cette Note, la formule

$$F\mathfrak{A}(x) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \sum_{v=0}^{\infty} (k_0 + k_1 x + \dots + k_v x^v) K_{v+1}(\omega)$$

où l'égalité a lieu pour chaque point régulier de  $F\mathfrak{A}(x)$  et où le second membre converge de la même manière que l'expression

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \sum_{v=0}^{\infty} (k_0 + k_1 x + \dots + k_v x^v) H_{v+1}(\omega)$$

dans ma Note du 11 avril. »

MÉCANIQUE. — *Modifications permanentes. — Sur les propriétés des systèmes affectés à la fois d'hystérésis et de viscosité.* Note de M. P. DUHEM.

« M. Marcel Brillouin a donné autrefois <sup>(1)</sup> une théorie des modifications permanentes; en cette théorie, il a émis l'hypothèse suivante : Un grand nombre de modifications, en apparence spontanées, qui semblent

---

(1) MARCEL BRILLOUIN, *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. VII, 1888.



se produire à température constante et sous action extérieure constante, sont dues, en réalité, à une accumulation de changements permanents produits par des oscillations très petites et très nombreuses de la température et des actions extérieures.

» La théorie de l'hystérésis que, depuis plusieurs années, nous nous efforçons de construire nous a amené à reprendre <sup>(1)</sup> et à développer l'hypothèse de M. M. Brillouin. Les belles recherches expérimentales de M. L. Marchis <sup>(2)</sup> sur le déplacement du zéro du thermomètre à mercure et de M. H. Chevallier <sup>(3)</sup> sur la variation de résistance électrique de l'alliage platine-argent ont apporté, d'ailleurs, à l'hypothèse de M. Brillouin, d'importantes confirmations; elles ont mis en évidence le rôle essentiel que les oscillations de la température jouent en ces altérations.

» D'autres physiciens ont institué, au sujet d'autres modifications, spontanées en apparence, des expériences analogues; mais ces expériences n'ont manifesté aucune influence exercée par les petites oscillations des actions extérieures ou n'ont manifesté qu'une influence négligeable. Il y a, entre leurs observations et celles de M. Marchis et de M. Chevallier, une contradiction apparente qui vaut la peine d'être dissipée.

» On y parvient aisément en faisant usage des lois générales de la Dynamique des systèmes affectés d'hystérésis, telles que nous les avons récemment développées <sup>(4)</sup>. Lord Kelvin, P.-G. Tait, Lord Rayleigh et H. von Helmholtz ont montré l'intérêt qu'il y avait à compléter le principe de d'Alembert par l'introduction des actions de viscosité. Selon ces auteurs, *on tire des équations de l'équilibre d'un système les équations du mouvement de ce même système en ajoutant à chaque action extérieure l'action d'inertie et l'action de viscosité qui correspondent à la même variable*. Cette forme généralisée du Principe de d'Alembert est celle dont nous avons fait un conti-

<sup>(1)</sup> *Sur les déformations permanentes et l'hystérésis*. Premier Mémoire (*Mémoires de l'Académie de Belgique*, t. LIV). — Septième Mémoire (*Ibid.*, t. LXII).

<sup>(2)</sup> L. MARCHIS, *Les modifications permanentes du verre et le déplacement du zéro des thermomètres* (*Mémoires de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 5<sup>e</sup> série, t. IV, 1898, p. 67).

<sup>(3)</sup> H. CHEVALLIER, *Sur les variations permanentes de résistance électrique des fils d'alliage platine-argent soumis à des variations de température* (*Mémoires de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 5<sup>e</sup> série, t. V, 1901, p. 385).

<sup>(4)</sup> *Sur les déformations permanentes et l'hystérésis*. Septième Mémoire : *Hystérésis et viscosité* (*Mémoires de l'Académie de Belgique*, t. LXII, 1902).

nuel usage dans l'étude des systèmes dénués d'hystérésis; c'est aussi celle que nous avons étendue aux systèmes affectés d'hystérésis.

» Considérons un système défini, hors la température  $T$ , par une seule variable normale  $x$  et soit  $X$  l'action extérieure correspondante. Désignons par  $J$  l'action d'inertie et par  $V$  l'action de viscosité. On passera des équations statiques de l'hystérésis aux équations dynamiques en substituant à l'action extérieure  $X$  l'action totale  $Z = X + J + V$ .

» Dans un grand nombre de cas, la valeur des actions  $X$  et  $J$  est donnée par les conditions de l'expérience, tandis que l'action de viscosité  $V$  demeure inconnue; aussi désignerons-nous la somme  $Y = X + J = Z - V$  comme étant l'action observable. Le point  $(Y, x)$  est un point du *tracé observable*, tandis que le point  $(Z, x)$  est un point du *tracé complet*. Le tracé complet se compose d'ascendantes et de descendantes associées selon les règles de la statique des systèmes à hystérésis; le tracé observable peut avoir une forme extrêmement différente. La comparaison de ces deux tracés nous a déjà fourni plusieurs propositions essentielles pour l'étude dynamique des systèmes affectés d'hystérésis; c'est elle encore qui nous servira à résoudre le problème qui nous occupe.

» Pour plus de simplicité, nous supposons que le variable  $x$  soit une variable sans inertie; cette supposition est rigoureusement exacte pour le cas où  $x$  est une aimantation ou une variable chimique; elle est à peu près exacte lorsque  $x$  représente la longueur d'un fil tendu. Dès lors,  $J$  sera nul; on aura  $Y = X = Z - V$ .

» Nous supposons également, comme on le fait presque toujours, que l'action de viscosité  $V$  est proportionnelle à la vitesse  $\frac{dx}{dt} = x'$ , en sorte que  $V = -v(x, T)x'$ ; le coefficient de viscosité  $v$  est nécessairement positif.

» Supposons que la valeur de l'action observable  $X$  oscille entre deux limites voisines  $A_0, A_1$ . Selon une discussion précédemment donnée <sup>(1)</sup>, il peut arriver, pendant un certain temps, que, malgré les continuels changements de signe de  $X' = \frac{dX}{dt}$ ,  $x'$  garde un signe invariable; puis,

---

(<sup>1</sup>) Sur les déformations permanentes et l'hystérésis. Septième Mémoire : *Hystérésis et viscosité*, Chapitre III, § 9 (*Mémoires de l'Académie de Belgique*, t. LXII, 1902).



pendant un autre temps, que  $x'$  subisse autant de changements de signe que  $X'$  en éprouve.

» Bornons-nous, aujourd'hui, à considérer le premier cas et supposons, pour fixer les idées,  $x'$  constamment positif.

» A l'instant  $t_0$ ;  $x$ ,  $X$ ,  $x'$  ont des valeurs déterminées  $x_0$ ,  $X_0$ ,  $x'_0$ ; nous nous proposons de comparer la variation de  $x$  lorsque  $X$  oscille constamment entre  $A_0$  et  $A_1$  à la variation que subirait  $x$  si  $X$  gardait constamment la valeur  $x_0$ .

»  $x'$  étant, par hypothèse, constamment positif durant le temps considéré, le *tracé complet* se réduit, dans les deux cas, à une ascendante unique; et, dans les deux cas, cette ascendante est la même, car le point de départ ( $X_0$ ,  $x_0$ ) est le même.

» Par conséquent, à une valeur donnée de  $x$  correspond, dans les deux cas, une même *action totale*. Soient  $x'$  la vitesse dans le premier cas et  $y'$  dans le second. Pour chaque valeur de  $x$ , nous devons avoir

$$X - v(x)x' = X_0 - v(x)y',$$

ou bien

$$v(x)(x' - y') = X - X_0.$$

Mais  $(X - X_0)$  est, en valeur absolue, au plus égal à  $(A_0 - A_1)$ ; si donc  $(A_0 - A_1)$  est petit par rapport au coefficient de viscosité  $v$ ,  $(x' - y')$  est petit. Lorsque le système passe par une valeur donnée de  $x$ , il y passe, dans les deux cas, sensiblement avec la même vitesse; il subit donc, dans un même temps, sensiblement la même transformation.

» Ainsi, *tant que la vitesse de transformation  $x'$  garde un signe invariable, de petites oscillations éprouvées par l'action observable au voisinage d'une valeur moyenne constante exercent seulement une faible influence sur les modifications d'un système affecté d'hystérésis et de viscosité, pourvu que le coefficient de viscosité soit grand par rapport à l'oscillation que peut éprouver la valeur de l'action observable.* »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Influence des pressions latérales sur la résistance des solides à l'écrasement.* Note de M. CONSIDÈRE.

« *Rappel de faits connus.* — Le 25 août et le 8 septembre 1902, j'ai fait à l'Académie des Sciences des Communications dont les conclusions peuvent être résumées ainsi :

» L'écrasement des solides ne peut pas se produire sans gonflement transversal. On combat donc l'écrasement en combattant le gonflement. L'un des moyens qu'on peut employer pour obtenir ce résultat consiste à fretter les corps solides.

» De nombreuses expériences ont été faites sur des prismes de mortier ou de béton dans lesquels on avait noyé, près de la surface, des hélices de métal dont les spires successives étaient assez rapprochées les unes des autres pour exercer des pressions sur toute la surface du noyau fretté lorsqu'il tendait à se gonfler. Les résultats obtenus sont les suivants :

» Si l'on représente par  $C$  la résistance naturelle à l'écrasement du mortier employé et par  $P$  la pression par unité de surface latérale que le frettage exerce, à un moment donné, sur le noyau qu'il entoure, la résistance par unité de surface que le prisme fretté offre à l'écrasement est égale à  $1,5 C + 4,8 P$ .

»  $4,8 P$  est la résistance à l'écrasement d'un prisme de mêmes dimensions qui serait formé de grains du même mortier n'ayant entre eux aucune cohésion. Cette résistance ne peut donc avoir d'autre cause que le frottement.

» Le premier terme  $1,5 C$ , d'autant plus important que le solide a une plus grande résistance propre, a pour cause la cohésion que le rapprochement des molécules exalte ou manifeste plus complètement.

» Ces résultats ont pour l'art des constructions une importance qui a été mise en lumière dans des publications techniques ; ils présentent aussi de l'intérêt au point de vue des propriétés générales des corps solides. Il a paru d'autant plus important de les vérifier par un autre mode d'expérimentation que les essais de prismes frettés ont été faits dans des limites peu étendues de pression.

» Grâce au concours obligeant de M. Mesnager et avec l'aide de M. Mercier, j'ai pu faire de nouvelles expériences en mesurant la résistance à l'écrasement de prismes de mortier plongés dans un liquide en pression.

» *Prismes imperméables immergés dans l'eau en pression.* — Les solides soumis aux expériences étaient formés de mortier renfermant  $300^{\text{kg}}$  ou  $600^{\text{kg}}$  de ciment par mètre cube de sable et âgés de 10 à 126 jours.

» On leur a donné la forme du cylindre dans le but d'éviter, autant que possible, les angles vifs qui augmentent les difficultés d'exécution et les chances d'insuccès. Avec le diamètre de  $30^{\text{mm}}$ , on a adopté la longueur relativement grande de  $80^{\text{mm}}$ , afin que la résistance des cylindres au milieu de leur longueur fût indépendante du frottement variable des bases sur les sommiers qui les comprimaient.



» Pour que la pression du liquide ambiant produisit l'effet d'un frettage, il fallait qu'elle ne pénétrât pas à l'intérieur du mortier. Dans le but d'obtenir ce résultat, on a lissé les surfaces rugueuses des cylindres en y appliquant de très minces enduits de ciment pur et on les a ensuite recouvertes à chaud de couches de cire de 1<sup>mm</sup>,5 à 2<sup>mm</sup> d'épaisseur.

» Chaque cylindre ainsi préparé a été placé sur le fond d'un pot de presse et le piston pénétrant par un joint à cuir embouti a été mis en contact avec sa face supérieure. On a comprimé l'eau renfermée dans le pot de presse à la pression qu'on voulait expérimenter et ensuite on a exercé sur le piston une pression croissant jusqu'à l'écrasement du mortier.

» Au cours de quelques expériences, la pression de l'eau a subi un brusque abaissement résultant de sa pénétration dans le mortier à travers l'enduit de cire. On a éliminé ces essais. On a retenu les 65 autres et l'on a consigné les résultats obtenus dans le Tableau suivant en groupant ensemble les chiffres relatifs à des mortiers de même dosage ayant la même résistance propre et en indiquant les moyennes.

» Les pressions et les résistances sont exprimées par centimètre carré.

Poids de ciment par mètre cube de sable.	Age du mortier.	Résistance du mortier immergé dans l'eau comprimée à				
		0 <sup>kg.</sup>	20 <sup>kg.</sup>	50 <sup>kg.</sup>	100 <sup>kg.</sup>	150 <sup>kg.</sup>
300 <sup>kg.</sup> . . . . .	46 <sup>jours</sup>	53,2 <sup>kg.</sup>	» <sup>kg.</sup>	370,1 <sup>kg.</sup>	565,0 <sup>kg.</sup>	» <sup>kg.</sup>
» . . . . .	126	74,3	227,1	»	523,3	645,2
600 . . . . .	34	92,2	»	460,8	704,4	»
» . . . . .	126	170,4	317,8	»	728,6	934,7

» Les chiffres de ce tableau sont représentés dans l'épure ci-après. On a pris pour abscisses les pressions de l'eau renfermée dans le pot de presse et pour ordonnées les résistances à l'écrasement correspondantes.

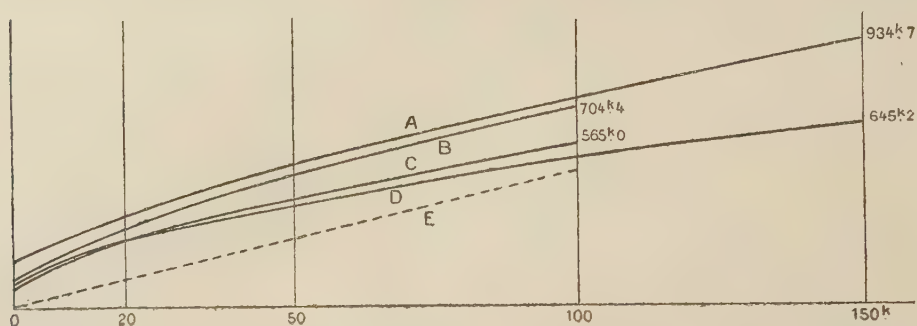
» Les quatre séries d'expériences sont représentées par quatre courbes A, B, C, D, tracées en traits pleins. L'ordonnée de chacune qui correspond à l'abscisse zéro, est la résistance propre du mortier essayé sans compression latérale.

» La ligne droite pointillée OE indique les valeurs du terme 4,8 P, c'est-à-dire les résistances que des cylindres formés de grains de mortier n'ayant entre eux aucune cohésion auraient données en vertu du seul frottement.

» Les parties d'ordonnées comprises entre la droite OE et les courbes A,

B, C, D donnent donc les valeurs des augmentations de résistance produites par la cohésion.

» Les courbes A, B et, à un degré un peu moindre, la courbe C concordent bien avec la formule indiquée en 1902, sous cette réserve naturelle que l'augmentation de 50 pour 100 de la résistance du béton ne se produit que



progressivement à mesure que la pression latérale augmente. Elle atteint sa valeur maximum, ou peu s'en faut, dès que la pression s'élève à 40<sup>kg</sup> ou 50<sup>kg</sup>.

» La courbe D présente une anomalie et indique une progression moins rapide de la résistance. Mais le point extrême, le seul qui ne concorde pas sensiblement avec l'allure des autres courbes, représente la moyenne des résultats donnés par trois cylindres seulement, dans lesquels il a pu se produire des rentrées d'eau trop faibles pour appeler l'attention, mais suffisantes cependant pour diminuer notablement la résistance. Cette éventualité paraîtra assez vraisemblable si l'on remarque que, pour ces trois cylindres, la pression de l'eau était maximum et que la porosité l'était aussi par suite de la proportion exceptionnellement faible du ciment employé, proportion bien inférieure à celles que présentent les mortiers utilisés dans les maçonneries.

» Sauf cette anomalie, les expériences dont il vient d'être rendu compte et qui ont porté sur 65 cylindres, confirment la règle formulée en 1902, à la condition de la modifier légèrement ainsi :

» *La résistance à l'écrasement d'un prisme formé d'un mortier ayant une résistance propre C qu'on soumet à une pression P sur toute sa surface latérale, est égale à  $AC + 4,8P$ . Le coefficient A est égal à l'unité quand la pression P est nulle; il augmente avec elle et atteint, sous la pression de 40<sup>kg</sup> à 50<sup>kg</sup>, la valeur 1,5 qu'il conserve sous les pressions plus élevées.*



» Toutes les expériences ont porté sur des mortiers ou bétons. Elles ont confirmé, pour ces matériaux, les considérations théoriques développées dans les Communications précitées; d'où résulte cet énoncé plus général :

» *La résistance à l'écrasement d'un solide ayant une résistance propre C et un angle de frottement f est égale à  $AC + \frac{P}{\tan^2\left(\frac{\pi}{4} - \frac{f}{2}\right)}$  lorsqu'on exerce une pression P sur sa surface latérale. A est, au moins, égal à l'unité.*

» Ce résultat concorde avec celui de l'analyse mathématique que M. Aug. Pourcel a communiquée le 11 janvier 1904 à l'Académie des Sciences.

» Il importe d'ajouter que la ductilité des mortiers et bétons est environ vingt fois plus forte quand on les écrase dans l'eau en pression que lorsqu'ils sont à l'état naturel.

» *Prismes pénètrent par l'eau en pression.* — J'ai fait des expériences différant des précédentes en ce seul point que le mortier n'était pas enduit de cire. Pour les cylindres formés de mortier maigre que l'eau en pression pénétrait complètement, l'augmentation de résistance a été égale à la pression du liquide. Tout s'est donc passé comme si le liquide entourait complètement les molécules et les comprimait dans tous les sens. Le principe d'Archimède est, par suite, applicable aux molécules des corps poreux aussi bien qu'à l'ensemble et aux fragments quelconques de ces corps.

» On a essayé aussi des cubes de pâte de ciment pur. L'augmentation de leur résistance a été intermédiaire entre celles qu'on a constatées pour les cylindres enduits de cire et pour les mortiers très perméables. Ce résultat est expliqué par les expériences de M. Le Chatelier qui ont montré combien lentement le ciment pur est pénétré par l'eau.

» On démontrera ailleurs que les faits énoncés plus haut permettront de réduire de beaucoup les dimensions adoptées pour les massifs de fondation pénétrant profondément dans l'eau ou le sol. »

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. ALBERT NODON demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui le 12 juin 1893 et dont le dépôt a été accepté.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, renferme une « Note sur la Chromostéréoscopie ».

Cette Note est renvoyée à l'examen de M. Lippmann.

## CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Le premier *Bulletin de l'Œuvre des colonies scolaires de vacances*, fondée sous le patronage de M. Brouardel.

M. **ANDOYER** prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante, dans la Section d'Astronomie, par le décès de M. *Callandreau*.

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines équations différentielles ordinaires du second ordre*. Note de M. **S. BERNSTEIN**, présentée par M. E. Picard.

« Nous nous proposons d'indiquer dans cette Note quelques propositions relatives à la détermination d'une *caractéristique* (courbe intégrale) d'une équation différentielle du second ordre assujettie à passer par deux points réels fixes. La méthode des approximations successives de M. Picard nous sert naturellement de base, mais le point essentiel pour nous consiste dans l'introduction d'un paramètre arbitraire qui permet de réduire le problème en question à celui du *prolongement analytique*.

» Voici d'abord une proposition fondamentale qui peut d'ailleurs être aussi transportée *mutatis mutandis* aux équations aux dérivées partielles :

» **THÉORÈME I.** — Soit  $y = \varphi(x)$  une caractéristique régulière depuis  $x = 0$  jusqu'à  $x = b$  ( $b > 0$ ) de l'équation

$$(1) \quad y'' = f(x, y, y'),$$

$f$  étant analytique et continue pour toute valeur réelle finie de  $x, y, y'$  et vérifiant l'inégalité

$$(2) \quad \frac{\partial f}{\partial y} > 0.$$

Il est possible de fixer un nombre  $\delta$  de module assez petit, tel qu'il existe une



autre caractéristique régulière  $Y = \Phi(x, \delta)$ ,  $\Phi$  étant analytique par rapport à  $\delta$  et satisfaisant aux conditions  $\Phi(0, \delta) = \varphi(0)$  et  $\Phi(b, \delta) - \varphi(b) = \delta$ .

» Du théorème I on peut déduire d'une façon générale :

» THÉORÈME II. — Si l'équation (1) [la condition (2) étant remplie] admet deux caractéristiques régulières passant l'une par les points  $O(0, 0)$  et  $P_1(b, \alpha_1)$  et l'autre par  $O(0, 0)$  et  $P_2(b, \alpha_2)$ , elle admet une caractéristique régulière passant par les points  $O(0, 0)$  et  $P(b, \alpha)$ ,  $\alpha$  étant compris entre  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ;

» Et ensuite : THÉORÈME III. — Soit

$$(1 \text{ bis}) \quad y'' = A(x, y)y'^2 + B(x, y)y' + C(x, y) = f(x, y, y'),$$

l'inégalité (2) étant vérifiée. Si l'équation (1 bis) admet une caractéristique régulière pour toute valeur finie de  $x$ , on pourra toujours en faire passer une par deux points quelconques du plan. Ainsi, par exemple, si  $C(x, y)$  contient  $y$  en facteur, il passera une caractéristique par deux points quelconques, puisque  $y = 0$  est une caractéristique régulière.

» On démontre les théorèmes II et III en remarquant que les rayons de convergence par rapport au paramètre arbitraire ne peuvent tendre vers zéro. Une conséquence du théorème III est que toutes les solutions réelles de l'équation (1 bis) sont des fonctions uniformes de  $x$ . Cette dernière proposition peut d'ailleurs être obtenue directement. Si l'on fait de plus  $C(x, y) = 0$ ,  $x$  devient à son tour une fonction uniforme de  $y$ , et en général :

» THÉORÈME IV. — Soit  $y'' = f(x, y, y')$ ,  $f$  étant une fonction analytique pour toute valeur réelle finie  $x, y$  et  $y'$ . Pour que toutes ses caractéristiques définissent une correspondance biuniforme entre  $x$  et  $y$  il faut et il suffit que  $y$  tende vers zéro avec  $y'$  et que pour  $y'$  infini elle croisse moins vite que  $y'^3$ .

» On ne peut pourtant pas affirmer que dans ces conditions il passe nécessairement une caractéristique et une seule par deux points quelconques. Pour qu'il en soit ainsi il suffit que la condition (2) soit remplie. On est ainsi conduit à des équations dont les caractéristiques présentent une analogie remarquable avec les lignes droites. Pour être complet il faudrait faire l'étude de ces caractéristiques au point de vue du postulat d'Euclide. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une série analogue aux fonctions modulaires.* Note de M. LERCH, présentée par M. E. Picard.

« La série suivante dépendant du paramètre réel  $\omega$ ,

$$(1) \quad f(\omega) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\cot \nu \omega \pi}{(2 \nu \pi)^{2m+1}},$$

est dépourvue de sens, si  $\omega$  est un nombre rationnel; elle est convergente pour  $m \geq 1$ , si  $\omega$  est racine d'une équation quadratique aux coefficients entiers, et plus généralement, pour toute quantité irrationnelle algébrique donnée  $\omega$ , dès que  $m$  surpasse une certaine limite.

» Si la série  $f(\omega)$  est convergente pour une quantité  $\omega$ , algébrique ou transcendante, elle le sera aussi pour toute quantité  $\omega'$ , équivalente à  $\omega$  dans le sens de Lagrange, et la quantité  $f(\omega')$  s'exprime linéairement par  $f(\omega)$  et rationnellement par  $\omega$ .

» Désignons par  $(-1)^m \varphi(\omega)$  le coefficient de  $x^{2m}$  dans le développement, suivant les puissances de la variable  $x$ , de la fonction

$$\frac{1}{(e^x - 1)(e^{\omega x} - 1)};$$

alors on a la relation

$$(2) \quad f(\omega) + \omega^{2m} f\left(\frac{1}{\omega}\right) = \varphi(\omega)$$

qui, jointe aux relations évidentes :

$$f(-\omega) = -f(\omega), \quad f(\omega \pm 1) = f(\omega),$$

fournit l'expression cherchée de  $f(\omega')$ .

» Soit

$$\omega = \frac{t + u\sqrt{d}}{2}$$

une unité quadratique, c'est-à-dire que les entiers  $t, u$  satisfont à l'équation de Fermat  $t^2 - du^2 = 4\varepsilon$ ,  $\varepsilon = \pm 1$ ; alors l'équation (2) donne

$$f(\omega) = \frac{\varphi(\omega)}{1 - \varepsilon \omega^{2m}},$$

et cette formule permet de conclure que le produit  $f(\omega)\sqrt{d}$  est un nombre rationnel. Par exemple, faisant  $\omega = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ , on aura

$$\sqrt{5} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\cot \nu \omega \pi}{(2 \nu \pi)^7} = -\frac{8}{10!}.$$



» Plus généralement, si  $\omega$  est une irrationnelle quadratique,  $f(\omega)$  est une quantité du même genre. On le vérifie d'abord sur les irrationnelles dites *réduites*; pour une telle quantité, l'algorithme des fractions continues

$$\omega = a + \frac{1}{\omega_1}, \quad \omega_1 = a_1 + \frac{1}{\omega_2}, \quad \omega_2 = a_2 + \frac{1}{\omega_3}, \quad \dots$$

fournit une quantité  $\omega_r$  égal à  $\omega$ . La formule suivante, qui est générale,

$$(3) \quad f(\omega) = \sum_{\nu=1}^r \frac{(-1)^{\nu-1} \varphi(\omega_\nu)}{(\omega_1 \omega_2 \dots \omega_\nu)^{2m}} + \frac{(-1)^r f(\omega_r)}{(\omega_1 \omega_2 \dots \omega_r)^{2m}},$$

devient une équation linéaire pour l'inconnue  $f(\omega)$ , si l'on y fait  $\omega_r = \omega$ .

» Si  $\omega$  n'est pas réduit, un des quotients complets  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$  sera comme on sait une irrationnelle réduite, et en le désignant par  $\omega_r$ , la formule (3) donne  $f(\omega)$  sous la forme annoncée.

» Ici s'impose la question concernant la distribution en classes des quantités  $f(\omega)$  provenant des différentes valeurs de l'entier  $m$ .

» La formule (2) conserve un sens pour  $\omega$  irrationnel quelconque, si on l'écrit

$$(4) \quad (2\pi)^{2m+1} \varphi(\omega) = \sum \frac{\cot \nu \omega \pi}{\nu^{2m+1}} + \omega^{2m} \sum \frac{\cot \frac{\mu \pi}{\omega}}{\mu^{2m+1}},$$

le second membre étant considéré non plus comme la somme de deux séries, mais comme un *couple de séries*, notion que j'avais précisée dans un Mémoire de l'Académie de Prague, en 1899. Dans une telle expression, on range en couples les indices  $\nu$  et  $\mu$  tels que la quantité  $\nu \omega - \mu = \xi$  soit en valeur absolue plus petite qu'une fraction choisie à volonté, puis on complète les valeurs des indices par des valeurs *libres*, de manière à obtenir la totalité des entiers positifs  $\nu$  et  $\mu$ .

» Les indices libres engendrent des séries absolument convergentes et il ne s'agit que des indices rangés en couples. Pour  $\nu \omega - \mu = \xi$ , on a

$$\cot \nu \omega \pi = \cot \xi \pi, \quad \cot \frac{\mu \pi}{\omega} = - \cot \frac{\xi \pi}{\omega},$$

et les termes du même couple ont pour somme

$$\frac{\cot \xi \pi}{\nu^{2m+1}} - \frac{\cot \frac{\xi \pi}{\omega}}{\omega \left( \nu - \frac{\xi}{\omega} \right)^{2m+1}},$$

quantité qui, pour  $\xi$  très petit, est sensiblement égale à

$$\frac{2m+1}{\nu^{2m+2} \omega \pi}.$$

» En faisant tendre  $\omega$  vers une limite rationnelle  $\frac{p}{q}$ , le passage à la limite s'effectue aisément; on obtient de la sorte certaines réciprociétés algébriques dont la plus simple est celle de  $m = 1$ :

$$\frac{1}{p} \sum_{\rho=1}^{p-1} \cot \frac{\rho q \pi}{p} \cot \frac{\rho \pi}{p} \operatorname{cosec}^2 \frac{\rho \pi}{p} + \frac{1}{q} \sum_{\rho=1}^{q-1} \cot \frac{\rho p \pi}{q} \cot \frac{\rho \pi}{q} \operatorname{cosec}^2 \frac{\rho \pi}{q} = \frac{(p^2 - q^2)^2 - 3p^2 q^2 + 3}{45pq}.$$

» On peut se servir de la formule (4) même pour des valeurs rationnelles  $\omega = \frac{p}{q}$ , en bornant chacune des deux séries à un nombre restreint des termes, pourvu que les deux entiers  $p$  et  $q$  soient d'une certaine grandeur. Ce procédé d'approximation présente même des avantages sur l'emploi de la formule finie

$$\varphi(\omega) = \frac{B_{m+1}(\omega^{2m+2} + 1)}{(2m+2)! \omega} - \frac{1}{(2m+2)!} \sum_{\nu=1}^m \binom{2m+2}{2\nu} B_{\nu} B_{m+1-\nu} \omega,$$

dès que  $m$  surpasse une certaine limite.

» La série (1), que je désigne désormais par  $f_{2m+1}(\omega)$ , paraît avoir quelque importance dans l'arithmétique approximative. Considérons en effet les polynômes bernoulliens, modifiés par la présence du terme constant lorsque  $n$  est impair,

$$\Phi_n(x) = \frac{x^{n+1}}{n+1} - \frac{1}{2} x^n + \sum_{\nu=1}^{\left[\frac{n+1}{2}\right]} (-1)^{\nu-1} \binom{n}{2\nu-1} \frac{B_{\nu}}{2\nu} x^{n-2\nu+1};$$

en désignant par  $u$  et  $\omega$  deux quantités réelles, la seconde étant irrationnelle, choisissons l'entier positif  $r$  tel que le plus petit reste absolu

$$\delta = r\omega - \left[ r\omega + \frac{1}{2} \right]$$

soit très petit, et posons  $x_{\nu} = u + \nu\omega - [u + \nu\omega]$ , de sorte que  $0 < x_{\nu} < 1$ ; alors la somme

$$(5) \quad S_n = \sum_{\nu=0}^{r-1} \Phi_n(x_{\nu})$$

sera elle aussi très petite, au moins si la série

$$\sum_k \frac{1}{k^{n+1} \sin k\omega\pi}$$

est convergente.

» Dans le cas de  $u = 0$ , l'introduction des séries  $f(\omega)$  permet de pousser l'approximation beaucoup plus loin, comme on peut aisément s'en rendre compte. »



ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la théorie des systèmes d'équations différentielles linéaires.* Note de M. L. SCHLESINGER, présentée par M. Poincaré.

« Dans deux Mémoires publiés en 1887 et en 1899 par la Société royale italienne des Sciences (*detta dei XL*), M. Volterra a développé les fondements d'un calcul infinitésimal des matrices composées de  $n^2$  fonctions d'une ou de plusieurs variables, en remarquant que ce calcul contient en quelque sorte la théorie des équations différentielles linéaires comme cas spécial. En suivant la voie ouverte par l'éminent géomètre italien, j'ai observé que la plupart des recherches relatives aux groupes des équations linéaires devient beaucoup plus élégante si, au lieu de rattacher ces recherches à une seule équation linéaire du  $n^{\text{ième}}$  ordre, on les rattache à un système de  $n$  équations du premier ordre.

» Soit

$$(1) \quad \frac{dy_k}{dx} = \sum_{\lambda=1}^n a_{\lambda k} y_{\lambda} \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

un tel système, et soit

$$(2) \quad (y_{ik}) \quad (i, k = 1, 2, \dots, n)$$

un système fondamental de solutions (*matrice intégrale*) se réduisant à la matrice unité  $(\delta_{ik})$  pour une valeur régulière  $x_0$  de  $x$ . Nous poserons

$$(y_{ik}) = \prod_{x_0}^x (a_{ik}) \quad \text{et} \quad (a_{ik}) = (y_{ik})^{-1} \left( \frac{dy_{ik}}{dx} \right) = D(y_{ik}).$$

» Supposons que les  $a_{ik}$  soient des fonctions rationnelles et que les solutions de (1) n'aient pas de points d'indétermination. Soient  $a_1, \dots, a_{\sigma}$  et  $\infty$  les points singuliers essentiels du système (1) qui pourra posséder encore un nombre quelconque de points à apparence singulière (*ausserwesentlich*), et joignons les  $a_1, \dots, a_{\sigma}$  au point  $\infty$  par des coupures  $l_1, \dots, l_{\sigma}$ . Si la variable  $x$  franchit la coupure  $l_v$ , la matrice intégrale  $(y_{ik})$  se change en  $(A_{ik}^{(v)})(y_{ik})$ , où  $(A_{ik}^{(v)})$  est une matrice constante à déterminant différent de zéro. Nous dirons que deux matrices  $(y_{ik}), (z_{ik})$  appartiennent à la même *classe* si leurs éléments ont les mêmes points singuliers essentiels et

si  $(y_{ik})$  et  $(z_{ik})$  subissent les mêmes substitutions  $(A_{ik}^{(v)})$  lorsque  $x$  franchit les coupures  $L_v$ . On aura alors

$$(z_{ik}) = (y_{ik})(r_{ik}),$$

où les  $r_{ik}$  sont des fonctions rationnelles. Dans un Mémoire qui paraîtra prochainement, et dans lequel nous traçons d'une manière nouvelle les fondements de la théorie des systèmes d'équations linéaires, nous démontrons le théorème suivant :

» On peut déterminer les  $r_{ik}$  de façon que  $(z_{ik})$  et  $(y_{ik})$  appartiennent à la même classe, que  $(z_{ik})$  n'ait pas de point à apparence singulière, que  $(z_{ik})$  se réduise à la matrice unité  $(\delta_{ik})$  pour  $x = x_0$  et que les éléments de la matrice  $D(z_{ik})$  n'aient aux points  $a_1, \dots, a_\sigma, \infty$  que des pôles du premier ordre. Le système différentiel, dont les  $(z_{ik})$  constituent une matrice intégrale a donc la forme

$$(3) \quad \frac{dz_k}{dx} = \sum_{\lambda=1}^n z_\lambda \sum_{v=1}^{\sigma} \frac{B_{\lambda k}^{(v)}}{x - a_v} \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

es  $B_{\lambda k}^{(v)}$  étant des constantes, et la matrice  $(z_{ik})$  se trouve déterminée d'une manière unique, aussi bien que le système (3), par les exposants relatifs aux points singuliers, c'est-à-dire par les racines des équations déterminantes

$$(4) \quad |B_{ik}^{(v)} - \delta_{ik} r| = 0 \quad (v = 1, 2, \dots, \sigma), \\ (i, k = 1, 2, \dots, n).$$

» Les éléments des matrices  $(A_{ik}^{(v)})$  sont, d'après un théorème de M. Poincaré (*Acta math.*, t. IV, p. 212) des fonctions entières des coefficients  $B_{ik}^{(v)}$ . Si l'on suppose d'ailleurs que les  $A_{ik}^{(v)}$  soient indépendantes des affixes des points singuliers  $a_1, \dots, a_\sigma$ , les théorèmes que j'ai démontrés dans mon Mémoire du Tome 124 du *Journal de Crelle* (p. 292 et suiv.) déterminent immédiatement la manière dont la matrice  $(z_{ik})$  se comporte, quand on fait décrire par les points  $a_1, \dots, a_\sigma$  des chemins fermés quelconques. Mais le rôle fondamental qu'il faut attribuer au théorème que je viens d'énoncer consiste en ce qu'en vertu de ce théorème on réussit à démontrer l'existence des fonctions satisfaisant au problème de Riemann (voir *Comptes rendus*, 7 mars 1898), sans qu'il soit nécessaire d'imposer aux substitutions  $(A_{ik}^{(v)})$  données les restrictions que j'ai nommées les *conditions de convergence*. »



OPTIQUE. — *Sur la compensation des interférences et la mesure des petites épaisseurs.* Note de M. GEORGES MESLIN, présentée par M. Mascart.

« Dans une Note publiée ici même <sup>(1)</sup>, il y a quelques années, j'ai montré qu'en projetant l'une sur l'autre deux lames minces, et qu'en les examinant à l'aide du faisceau lumineux qui s'est successivement réfléchi sur chacune d'elles, on voyait apparaître des franges d'interférences en lumière blanche, alors que chacune des lames était impropre à les manifester isolément.

» C'est là un cas particulier d'un phénomène plus général que l'on peut appeler la *compensation des interférences* et nous dirons, pour abrégé, que dans l'expérience précédente on a compensé, à l'aide d'une interférence de lame mince par réflexion, une autre interférence de lame mince par réflexion.

» Mais on peut aussi, par une légère modification du dispositif, faire en sorte qu'une des lames ou même que les deux lames soient examinées par réfraction; la compensation se fait encore et les franges apparaissent à l'endroit où les épaisseurs projetées l'une sur l'autre sont égales; elles se manifestent aussi dans les régions pour lesquelles ces épaisseurs sont entre elles dans un rapport simple. C'est là le phénomène signalé par MM. Fabry et Perot sous le nom de *franges de superposition*, phénomène dont ces physiciens ont fait une étude complète dans le cas où la transmission se fait à travers des lames demi-argentées, et dont ils ont tiré de si remarquables applications dans leur appareil interférentiel destiné à la comparaison des petites épaisseurs ou à la structure des raies spectrales (spectroscope interférentiel).

» J'ai montré ailleurs <sup>(2)</sup>, en 1899, que l'on pouvait pousser plus loin cette compensation et qu'il était possible d'équilibrer en quelque sorte une interférence de lame mince isotrope par une interférence de lame cristalline en lumière polarisée, en compensant le retard provenant de la première lame par le retard dû à la double réfraction dans le cristal.

» Le dispositif expérimental est facile à imaginer : le faisceau lumineux qui a passé

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 214.

<sup>(2)</sup> *Sur la mesure des petites épaisseurs et sur la radiation efficace du spectre* (*Mémoires de l'Académie de Montpellier*, 1899).

par la lame mince L (réflexion ou réfraction) est polarisé, reçu sur la lame cristalline C (quartz parallèle à l'axe) puis analysé; une première lentille donne l'image de L sur C, une deuxième lentille, qui n'est point indispensable, permet de viser alors simultanément L et C.

» Ce procédé peut être appliqué à la mesure des petites épaisseurs, comme je l'ai montré à la même époque et comme M. Mesnager l'a indiqué récemment <sup>(1)</sup>; j'ai mesuré de petites lamelles en les équilibrant à l'aide de lames de quartz taillées parallèlement à l'axe, dont les épaisseurs étaient 1<sup>mm</sup>, 2<sup>mm</sup>, 5<sup>mm</sup>, ... et dont je disposais comme d'une boîte de poids, en achevant enfin l'équilibre à l'aide d'un compensateur de Babinet; l'avantage de ce procédé est de nécessiter l'emploi d'une lame cristalline qui, dans le cas du quartz, a une épaisseur 200 fois plus grande environ que celle de la lame mince. Il est vrai qu'il s'introduit alors des complications dues à l'existence de la frange achromatique et j'ai fait voir que la mesure directe des deux épaisseurs en question pouvait servir à déterminer la longueur d'onde de la radiation pour laquelle, dans une source déterminée, était réalisé l'achromatisme visible.

» En continuant ces études, j'ai été amené à obtenir une autre compensation et à équilibrer une interférence de lame isotrope par une interférence due à la polarisation rotatoire, en intercalant cette fois un quartz Q perpendiculaire à l'axe; mais alors la compensation ne se fait que si le rapport des épaisseurs est voisin de 15 000 : une lamelle d'air de *un centième de millimètre* se mesure à l'aide d'un canon de quartz de *plusieurs centimètres*.

» Il est facile d'imaginer tout le parti qu'on peut tirer d'une pareille amplification; l'inconvénient proviendrait même des longueurs de quartz qu'il faudrait employer pour des lames minces voisines de 1<sup>mm</sup> d'épaisseur; mais on peut tourner la difficulté en constituant la lame Q, d'abord par un quartz parallèle à l'axe qui équilibre la majeure partie du retard de la lame mince, puis on complète la compensation avec un quartz perpendiculaire et on l'achève enfin, s'il est nécessaire, à l'aide d'un compensateur de Soleil; c'est donc là une combinaison plus complexe encore d'interférences.

» En tenant compte des complications nouvelles introduites par la frange achromatique, cette méthode est éminemment propre à mettre en évidence de très faibles variations d'épaisseurs, puisque l'introduction de 1<sup>cm</sup> de quartz produira un déplacement correspondant à une variation inférieure à 1<sup>u</sup> pour la lame mince.

» C'est là une grande sensibilité que je compte utiliser pour la détermination des propriétés des corps cristallisés que l'on a seulement sous forme de lamelles minces.

---

(1) *Comptes rendus*, séance du 11 janvier 1904, t. CXXXVIII, p. 76.



» Cette expérience me paraît enfin fournir une explication de certains phénomènes qui auraient été signalés par Arago <sup>(1)</sup> et par Fresnel <sup>(2)</sup>, et dont ce dernier physicien avait donné une interprétation différente. Ils observaient un appareil à anneaux de Newton au travers d'un milieu doué de pouvoir rotatoire (plaque de quartz, tube rempli d'essence de térébenthine) et constataient l'apparition d'anneaux supplémentaires qui se manifestent seulement en lumière polarisée et qui peuvent être considérés comme provenant d'une compensation d'interférences. Arago les a également produits en intercalant des lames de mica ou de sulfate de chaux, ce qui correspond au cas signalé précédemment. »

SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre du zinc.* Note de M. MAURICE HAMY, présentée par M. Lœwy.

« J'ai fait connaître, dans une série de Communications antérieures, les particularités des radiations émises par le cadmium, vaporisé dans un tube à vide, et notamment celles que présente la radiation  $\lambda$  508 qui offre cette singularité de changer de constitution suivant que le tube est excité électriquement par l'intermédiaire d'électrodes intérieures à l'enveloppe ou de gaines extérieures <sup>(3)</sup>.

» Prenant pour point de départ la longueur d'onde de la raie rouge du cadmium, mesurée par MM. Michelson et Benoît, j'ai déterminé les longueurs d'ondes des radiations fournies par les tubes à gaines, en spécifiant que le nombre relatif au triplet  $\lambda$  508, émis par ces tubes, correspondait à la composante la moins réfrangible du groupe et ne pouvait être employé, avec un appareil dispersif, tel qu'un réseau, qui ne peut résoudre la raie complexe en ses éléments, qu'à la condition de faire usage de mon séparateur d'ondes lumineuses. Or il arrive que la radiation  $\lambda$  508, émise par les tubes à électrodes intérieures, est double seulement et que sa composante principale, utilisée par M. Michelson dans ses recherches, diffère de la composante que j'ai choisie dans le triplet émis par les tubes à gaines.

» Si je reviens sur les explications données à ce sujet antérieurement, c'est qu'elles

(1) ARAGO, *Œuvres complètes*, t. X, p. 93.

(2) FRESNEL, *Œuvres complètes*, t. I, p. 655.

(3) Voir à ce sujet la Note de M. Fabry, dans le dernier numéro des *Comptes rendus*.

paraissent avoir été insuffisamment comprises. M. Louis Bell <sup>(1)</sup>, notamment, dans un article récent, se fondant sur la différence notable des nombres obtenus, pour la radiation  $\lambda$  508, par MM. Michelson et Benoît d'une part, et par moi d'autre part, a cru pouvoir en tirer un argument propre à mettre en doute l'exactitude des résultats de MM. Perot et Fabry, dans leurs recherches métrologiques, recherches dont l'exactitude est subordonnée à celle de la longueur d'onde de la radiation  $\lambda$  508 émise par les tubes munis d'électrodes intérieures.

» Ces considérations m'engagent à publier mes résultats concernant les longueurs d'onde des radiations du zinc, émises par les tubes à gaines (sans étranglement central), parce qu'ils sont de nature à dissiper tout malentendu. Ces résultats, que je possède déjà depuis un certain temps et que je me réservais de faire connaître dans un travail d'ensemble sur mes déterminations de points de repère dans le spectre, ont été obtenus avec mes appareils interférentiels, par comparaison avec la raie rouge du cadmium; ils sont donc à l'abri des critiques auxquelles je viens de faire allusion.

» Dans le Tableau suivant, j'ai rapproché mes nombres de ceux que MM. Perot et Fabry ont donnés antérieurement pour le même métal <sup>(2)</sup>, en employant leur trembleur à étincelles dans le vide.

*Longueurs d'ondes des raies du zinc dans l'air à 15° et à 760<sup>mm</sup>.*

Numéros.	Hamy.	Perot et Fabry.
1.....	$0,6362346^{\mu}$	$0,6362345^{\mu}$
2.....	$0,5181984$	»
3.....	$0,4810533$	$0,4810535$
4.....	»	$0,4722164$
5.....	$0,4680138$	$0,4680138$
6.....	$0,4629810$	»

» L'accord des divers observateurs est parfait, bien que, dans le cas actuel, la source lumineuse employée par MM. Perot et Fabry ait été très différente de celle dont j'ai fait usage. On ne peut donc nier que le système des points de repère, établi par ces physiciens, ne soit absolument conforme au mien. Leur coïncidence fournit une preuve certaine de l'exactitude du nombre dont ils sont partis et met, une fois de plus, en évidence la valeur des méthodes interférentielles pour la détermination précise des longueurs d'ondes <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> *Astrophysical journal*, Vol. XVIII.

<sup>(2)</sup> *Journal de Physique*, 1900.

<sup>(3)</sup> Les nombres correspondant aux raies nos 1, 2, 6 reposent sur des mesures faites avec des différences de marche de 8<sup>cm</sup>; les radiations nos 3 et 5 n'ont été observées que



» La raie n° 4,  $\lambda 472$ , est fournie avec éclat par mes tubes; elle est simple, mais sa longueur d'onde est mal définie, l'expérience montrant qu'elle varie un peu avec la différence de marche employée. Un pareil fait s'explique en admettant que la répartition de la lumière dans la radiation est dissymétrique et cette supposition est confirmée par l'examen des phénomènes qui se produisent quand, au lieu de tubes sans étranglement, on fait usage de tubes avec étranglement de 6<sup>mm</sup>. Il arrive alors que les radiations, émises par la vapeur métallique, sont plus fines dans la partie large des tubes que dans l'étranglement, où la température déterminée par le passage du courant est maxima. Il se produit, dans ces conditions, pour trois des radiations (n°s 3, 4 et 5), des effets de renversement partiel qui transforment en doublets les radiations émises par la vapeur incandescente dans l'étranglement. Ces doublets sont symétriques pour les raies n°s 3 et 5; il y a au contraire dissymétrie pour la raie n° 4. On ne voit pas comment un pareil résultat pourrait se concilier avec une hypothèse autre que celle de la dissymétrie de la radiation. Si j'insiste sur ce fait, c'est pour montrer quel soin il convient d'apporter dans le choix des radiations, si l'on veut constituer un système de points de repère tout à fait irréprochable dans le spectre. »

OPTIQUE. — *Sur quelques corps impressionnant la plaque photographique.*

Note de M. EDMOND VAN AUBEL, présentée par M. Lippmann.

« Sur une plaque de verre, on dépose de la colophane cassée en petits morceaux jusqu'à la recouvrir sur une grande partie. Au-dessus de cette couche de colophane, un peu aplanie à la surface, on place une large bande de cuivre rouge mince. Enfin, on couvre le tout avec une plaque photographique bien enveloppée dans du papier noir, de façon que le côté sensible regarde le colophane.

» Le système ainsi réalisé est placé dans une boîte en zinc fermant très bien, pour empêcher complètement l'entrée des rayons lumineux de l'extérieur. Cette caisse en zinc est mise dans une autre également étanche pour la lumière, par surcroît de précautions. Dans ces conditions, on constate

---

pour des différences de marche ne dépassant pas 4<sup>cm</sup>. D'ailleurs les mesures ne sont pas en nombre suffisant pour pouvoir garantir l'exactitude de la dernière décimale, à une unité près.

après 2 jours que la plaque photographique est impressionnée par les radiations <sup>(1)</sup> émises par la poudre de colophane. Ces radiations ont traversé le papier noir, mais la feuille mince de cuivre leur est opaque.

» L'acide abiétique (Abietinsäure  $C^{19}H^{28}O^2$ ), la résine copal, la résine mastic donnent les mêmes résultats, mais à des degrés différents. En fondant une quantité convenable de colophane ou de baume de Canada sur une plaque de verre, on obtient une couche qui, en se solidifiant, se fendille dans toute la masse. J'ai substitué cette couche fendillée aux petits tas de colophane de l'expérience primitive et j'ai constaté que la plaque photographique était impressionnée également après 2 jours, quoique plus faiblement que si l'on avait employé la même substance en petits morceaux. En outre, la plaque photographique est beaucoup plus fortement impressionnée aux endroits correspondant aux craquelures qui existent dans la couche solide de colophane ou de baume de Canada. On remarquera que, suivant ces craquelures, la tension moléculaire a dû être la plus forte pendant le refroidissement de la masse, bien que je ne veuille point affirmer que telle soit la cause du phénomène observé.

» Si, pour la réalisation de ces couches solides, on chauffe trop la colophane ou le baume de Canada (dans le but de chasser les bulles d'air, par exemple), la plaque photographique n'est plus impressionnée dans la suite, probablement parce que le corps actif a été chassé ou détruit par la chaleur, comme nous le verrons en terminant. En mélangeant un peu de cire à la colophane, on évite les craquelures dans les couches à étudier, mais la plaque photographique est beaucoup moins impressionnée après le même temps.

» On remarquera la parenté des substances étudiées jusqu'ici avec les terpènes <sup>(2)</sup> et que ces corps, à l'état solide, impressionnent la plaque photographique à travers le papier noir.

» J'ai l'intention d'examiner ultérieurement si la conductibilité électrique du sélénium est modifiée, en présence des mêmes substances <sup>(3)</sup>.

» J'ai aussi réalisé l'expérience suivante qui se rattache à la même catégorie de phénomènes.

» Dans une petite cuvette en porcelaine, on verse une solution presque saturée de phénol dans l'alcool absolu et, à une distance de 1<sup>cm</sup> environ du niveau du liquide, on place une croix formée de deux bandes de cuivre rouge disposées dans un plan paral-

---

(1) Les résultats obtenus sont les mêmes que s'il s'agissait de radiations, mais nous ne voulons pas prétendre actuellement que l'on ait, en réalité, ici des phénomènes de radioactivité proprement dite.

(2) Voir BEILSTEIN, *Handbuch der organischen Chemie*, 3<sup>e</sup> édition, 1897, Vol. III, p. 554, 560 et 562, ainsi que W.-J. RUSSELL, dans *Proceedings of the Royal Society*, London, Vol. LXIV, 1899, p. 412.

(3) Voir mon travail publié dans les *Comptes rendus*, 14 avril 1903.



lèle à celui de la surface liquide. Sur cette croix repose une plaque photographique bien enveloppée dans du papier noir, avec la couche sensible tournée vers la cuvette. Tout le système est placé dans la plus grande obscurité, à l'intérieur d'une caisse convenable. Au bout de 24 heures, on constate que la plaque photographique est impressionnée et que les bandes de cuivre se sont comportées comme un corps opaque pour les radiations <sup>(1)</sup> émises par la solution phéniquée. Il convient de faire remarquer que le phénol agité avec de l'eau, en présence de l'air, paraît donner de l'eau oxygénée, sous l'influence de la lumière solaire <sup>(2)</sup>.

» Les expériences préliminaires décrites dans cette Note auraient donc des analogies avec celles de W.-J. Russell et L. Graetz sur le peroxyde d'hydrogène et l'essence de térébenthine. Elles seront poursuivies ultérieurement dans mon laboratoire. »

ÉLECTRICITÉ. — *Action des oscillations hertziennes sur des sources de lumière peu intenses.* Note de M. C. GUTTON, présentée par M. Poincaré.

« Les forces électromotrices d'induction, dues aux variations d'un champ magnétique, rendent plus visible un écran parsemé de taches de sulfure de calcium phosphorescent <sup>(3)</sup>. Un oscillateur de Hertz produisant autour de lui des forces électromotrices très intenses, on peut penser que les ondes électromagnétiques émises par cet oscillateur agissent sur un écran phosphorescent.

» Pour le vérifier, j'ai reproduit les expériences de Hertz sur les rayons de force électrique, en employant, au lieu du résonnateur, un écran phosphorescent.

» Les oscillations électriques étaient produites par un petit oscillateur de M. Blondlot, ayant 2<sup>cm</sup> de diamètre, noyé dans l'huile de vaseline; elles étaient conduites par deux fils de 9<sup>m</sup> de long à deux petites antennes de 4<sup>cm</sup> de longueur, disposées suivant la ligne focale d'un miroir de zinc en forme de cylindre parabolique. Ce miroir avait 4<sup>cm</sup>, 8 de distance focale, 40<sup>cm</sup> d'ouverture et 13<sup>cm</sup>, 5 de hauteur. Le faisceau de rayons de force électrique réfléchi était reçu par un second miroir identique et concentré sur un écran phosphorescent disposé suivant la ligne focale. La distance des foyers

---

<sup>(1)</sup> Voir l'observation faite au commencement de la présente Note.

<sup>(2)</sup> H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, t. I, 1904, fasc. I, p. 266. Voir aussi WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, 1<sup>er</sup> Supplément, p. 1167, article *Phénol*: « Le phénol s'oxyde lentement à l'air; il paraît alors se former de la phénoquinone. »

<sup>(3)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 547.

des deux miroirs était de 1<sup>m</sup>. L'oscillateur et les miroirs étaient dans deux chambres séparées; on évitait ainsi toute action du bruit <sup>(1)</sup> de l'étincelle oscillante sur l'écran phosphorescent. Les fils qui conduisent les ondes de l'oscillateur au miroir étaient recouverts de gutta et très voisins l'un de l'autre; le champ hertzien qu'ils produisent, étant concentré entre les fils, ne pouvait agir sur l'écran phosphorescent. Une machine de Holtz servait à produire les étincelles oscillantes <sup>(2)</sup>; les armatures internes de deux bouteilles de Leyde de faible capacité étaient reliées aux pôles de la machine et les armatures externes à l'oscillateur; celles-ci étaient réunies par un tube de verre plein d'eau pour leur permettre de se charger. On faisait éclater des étincelles dans l'air entre les armatures internes, et la décharge brusque des armatures externes était envoyée à l'oscillateur. Je n'ai pas employé de bobine de Ruhmkorff, car le champ magnétique variable de la bobine agissait sur l'écran phosphorescent malgré la distance qui les séparait.

» Dès qu'on envoie des ondes électriques aux antennes du miroir transmetteur, le sulfure de calcium placé au foyer du miroir récepteur devient plus visible. Cette augmentation d'éclat est même plus grande que dans les expériences sur l'action du champ magnétique, décrites dans des Notes précédentes.

» Les antennes, à chaque arrivée d'ondes, se chargent et s'attirent. Ces attractions sont très faibles, mais on peut craindre qu'elles ne suffisent pour faire vibrer les antennes. Il en résulterait des vibrations de l'air qui, concentrées sur l'écran phosphorescent, pourraient être la cause de l'augmentation d'éclat. En répétant diverses expériences de Hertz, on constate qu'il n'en est rien et que ce sont bien les radiations hertziennes qui agissent. Ainsi, un écran métallique interposé entre les miroirs empêche toute action sur le sulfure phosphorescent, tandis qu'un écran en carton est sans effet.

» L'expérience de Hertz sur la polarisation des ondes électriques est particulièrement propre à montrer que ce sont bien elles qui rendent la phosphorescence plus visible. Un réseau de fils de cuivre tendus parallèlement à 1<sup>cm</sup> de distance est placé entre les miroirs; en le faisant tourner dans son plan, on voit l'éclat du sulfure phosphorescent devenir minimum quand les fils sont parallèles à la direction de la force électrique et maximum quand ils sont perpendiculaires. L'orientation pour laquelle l'éclat est maximum se détermine à quelques degrés près.

---

(1) MACÉ DE LÉPINAY, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 77.

(2) On ne peut faire jaillir des étincelles dans l'huile en reliant directement l'oscillateur à une machine de Holtz. Les premières étincelles qui passent décomposent l'huile et les parcelles de charbon provenant de cette décomposition sont attirées entre les boules du micromètre à étincelles et les réunissent.



» La réflexion des ondes électriques sur un miroir plan peut s'observer plus facilement qu'avec un résonnateur. Les axes des miroirs paraboliques faisant entre eux un angle de  $90^\circ$ , le faisceau de rayons de force électrique ne tombe plus sur le miroir récepteur; on peut l'y renvoyer à l'aide d'un châssis tendu de toile et recouvert de papier d'étain. On constate, en effet, que, en faisant tourner le châssis devant le miroir récepteur, on trouve une orientation pour laquelle le sulfure phosphorescent devient plus visible; cette orientation correspond bien à des angles d'incidence et de réflexion égaux.

» Les rayons N augmentent l'éclat de la phosphorescence quand on observe l'écran normalement, mais le diminuent lorsqu'on observe tangentiellement (<sup>1</sup>).

» Il en est de même des ondes hertziennes; il importe donc, pour observer une augmentation d'éclat, de se placer en face de l'écran.

» Les expériences précédentes peuvent se faire en employant, au lieu du sulfure phosphorescent, un corps faiblement éclairé. Ainsi, une bande de verre dépoli éclairée par une très petite flamme de gaz, brûlant à l'extrémité d'un tube de verre effilé, devient plus visible quand elle reçoit des ondes hertziennes. La bande de verre dépoli, placée au foyer du miroir récepteur, était éclairée à travers un trou percé au sommet du miroir.

» Le résonnateur de Hertz peut être modifié de manière à se servir d'un écran phosphorescent au lieu de l'étincelle qui jaillit à la coupure. A cet effet, on soude aux extrémités du résonnateur, de part et d'autre de la coupure, deux morceaux de toile métallique parallèles; le champ électromagnétique entre ces toiles métalliques est très intense, on y place un petit écran phosphorescent et on l'observe à travers les mailles de la toile. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur un système d'amortisseur barbele*. Note de MM. FAVÉ et CARPENTIER, présentée par M. Guyou.

« Dans un grand nombre des instruments qui comportent l'emploi d'un équipage mobile, les observations sont rendues lentes, peu précises, pénibles et parfois impossibles par la difficulté d'amortir le mouvement de l'organe qui sert aux mesures. On voit souvent les oscillations d'un index matériel, ou d'un rayon lumineux en tenant lieu, se prolonger indéfiniment

---

(<sup>1</sup>) R. BLONDIOT, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 547.

entretenues soit par les irrégularités du phénomène dont on se propose l'étude, soit par des influences étrangères (trépidations des supports, agitation provoquée par l'observateur lui-même manquant d'un point d'appui stable). Divers dispositifs ont été proposés pour atténuer ces inconvénients ; la plupart sont tantôt imparfaits, tantôt inapplicables. Tout procédé offrant des ressources nouvelles présente donc quelque intérêt.

» Joule a décrit en 1843 une boussole des tangentes dans laquelle une aiguille aimantée très courte entraînait une tige de verre extrêmement mince servant d'index. Dans cet instrument le frottement de la tige index sur l'air produisait un amortissement énergique.

» Quand on cherche à faire de ce dispositif d'autres applications on se heurte à de sérieuses difficultés qui l'ont probablement empêché de se répandre. D'abord un simple fil ne peut dissiper qu'une quantité minime de force vive, de telle sorte que le mobile, dont il doit éteindre les oscillations, ne peut avoir que de fort petites dimensions ; ensuite si, pour accroître l'efficacité du système, dans les limites qu'elle comporte, on diminue le diamètre de ce fil, celui-ci devient un index d'une visibilité insuffisante.

» Pour tourner l'obstacle, nous avons pensé à atteler plusieurs fils amortisseurs au mobile à freiner et nous avons obtenu d'excellents résultats en disposant ces fils radialement autour de l'axe ou du centre de rotation de ce mobile. Ces fils, ainsi fixés par une de leurs extrémités, constituent des sortes d'étoiles planes ou de véritables houppes tout à fait semblables, mais en plus grand, à ces parachutes dont la nature a doté certaines graines pour leur permettre de se soutenir dans l'air et d'aller au loin propager les espèces. En intéressant un volume d'air suffisamment étendu, nos *amortisseurs barbelés* éteignent les oscillations de mobiles qui n'ont plus besoin d'être réduits à une masse insignifiante. Quand on observe l'effet qu'ils produisent on ne peut se défendre d'une certaine surprise, tant est grande leur action eu égard à la petitesse de la surface sur laquelle s'exerce la résistance de l'air.

» Nous avons entrepris toute une série d'expériences, afin d'établir la loi du phénomène et de déterminer les conditions de maximum de rendement de nos amortisseurs.

» Dans un Mémoire paru en 1850, Stokes a publié une étude analytique relative à la résistance éprouvée par un cylindre qui se meut transversalement dans l'air, afin d'arriver, en partant des travaux de Bessel et de Baily, à la réduction au vide des durées d'oscillations de pendules formés de masses suspendues à des tiges plus ou moins

minces. Plus tard Tomlinson fit des expériences, qu'il décrivit en 1886, sur le déplacement des cylindres dans l'air, dans le but de déduire des formules de Stokes le coefficient de viscosité de l'air. Ces formules ne s'appliquent rigoureusement qu'à des cylindres beaucoup plus gros que ceux que nous utilisons. Le diamètre moyen des fils qui entrent dans la composition de nos amortisseurs est de  $0^{\text{mm}}, 1$  et nos expériences ont embrassé une série de diamètres compris entre  $3^{\text{mm}}$  et  $0^{\text{mm}}, 018$ .

» La formule à laquelle nous sommes arrivés est la suivante :

$$(\rho - 0,00135)(D + 0,00283) = 0,0007765.$$

» Dans cette formule  $\rho$  représente le coefficient (exprimés en dynes) de résistance par centimètre carré de la section transversale pour une vitesse de  $1^{\text{cm}}$  par seconde;  $D$  représente le diamètre du fil. Cette formule, traduite graphiquement, correspond à une hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes de coordonnées.

» La nature de la surface des fils paraît ne jouer aucun rôle. A surface transversale égale ou a le plus grand intérêt, au point de vue de l'amortissement, à ce que le moment d'inertie de l'organe amortisseur soit le plus petit possible. Cette condition se trouve très heureusement réalisée par l'emploi de poils naturels ou de fils de verre creux. Bien qu'il paraisse évident que la multiplicité des fils soit favorable à l'efficacité d'un amortisseur, on commettrait une erreur en rapprochant ces fils exagérément; leur rapprochement provoque un entraînement de la masse d'air ambiante qui nuit beaucoup à l'effet cherché. Cet entraînement se fait sentir alors que les fils sont entre eux à des distances relativement grandes. C'est ce que nous avons constaté en disposant plusieurs fils parallèlement dans un plan vertical et en les faisant osciller horizontalement. Plus les fils sont rapprochés et moins l'amortissement est grand. Pour des fils de  $0^{\text{m}}, 03$ , l'influence du voisinage est encore très accusée quand les intervalles séparatifs sont de  $3^{\text{mm}}$ , soit 100 fois le diamètre.

» Bien que nos expériences, faites intentionnellement dans des conditions se rapprochant de la pratique, n'aient pas un caractère de haute précision, les conclusions très nettes auxquelles elles nous ont conduits, à savoir : *forme hyperbolique* de la relation entre la résistance du milieu et le diamètre des fils et *l'influence du voisinage* sur l'entraînement de l'air, apporteront certainement une utile contribution aux notions que l'on possède déjà sur la viscosité des gaz.

» Nous avons appliqué nos amortisseurs à des boussoles de topographie, à des boussoles marines et à un instrument nouveau destiné à la mesure rapide des hauteurs angulaires des astres ou d'objets quelconques au-dessus de l'horizon. Nous avons l'honneur de présenter ces instruments à l'Académie. »



CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la diminution apparente d'énergie d'un acide faible en présence d'un sel neutre de cet acide*, Note de M. G. CHESNEAU, présentée par M. Ad. Carnot.

« Dans son ouvrage classique sur les *Principes scientifiques de la Chimie analytique*, W. Ostwald s'appuie exclusivement sur la théorie de la dissociation électrolytique pour expliquer les principales méthodes usitées en analyse. Parmi les nombreux travaux suscités par l'hypothèse d'Arrhénius, plusieurs études récentes, notamment celles de L. Kahlenberg, professeur à l'Université du Wisconsin, imposent une certaine réserve dans l'application de cette théorie, et l'on peut se demander si, dans bien des cas, il ne suffit pas d'invoquer l'existence d'équilibres chimiques proprement dits, mis en évidence, comme les phénomènes d'hydrolyse, par le calorimètre ou par des réactions manifestes.

» C'est en me plaçant à ce point de vue que j'examinerai dans cette Note s'il est nécessaire de recourir à la théorie des ions pour expliquer la règle bien connue, consistant à ajouter un excès d'acétate de soude pour favoriser la précipitation de certains métaux par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique, formulée ainsi par W. Ostwald (p. 63 de la troisième édition allemande) : *Des acides moyennement forts ou faibles agissent en présence de leurs sels neutres beaucoup moins activement qu'à l'état pur, à concentration égale et à même titre d'acidité*. D'après W. Ostwald, l'énergie d'un acide dépend de la concentration des cations H libérés par la dissociation partielle de l'acide, les concentrations  $a$  et  $b$  des ions et  $c$  de l'électrolyte non dissocié obéissant à la loi générale de l'équilibre :  $ab = kc$ . L'acide acétique, étant peu ionisé, est faible; l'addition d'acétate de soude qui, lui, est très ionisé, et dont les anions libres  $C^2H^3O^2$  tendent à se combiner aux cations H libres de l'acide, doit donc diminuer encore l'énergie de celui-ci. W. Ostwald fait observer qu'en effet l'acétate de soude ralentit le dégagement d'hydrogène dans l'action de l'acide acétique sur le zinc.

» Les expériences résumées ci-après m'ont conduit à proposer une autre explication de la règle précitée.

» 1° *Dégagement d'hydrogène par le zinc et l'acide acétique*. — Une lame de zinc pur de  $17^{cm^2}$  de surface a été attaquée par de l'acide acétique à  $40^\circ$ , étendu soit de  $4^{vol}$  d'eau, soit de  $4^{vol}$  de solutions normales d'acétates divers, dans un tube à essai, plongé dans un courant d'eau froide et muni d'un tube à dégagement capillaire. La

vitesse de dégagement de l'hydrogène était estimée d'après le nombre de bulles par minute (1 bulle =  $0^{\text{cm}^3},036$ ). Les solutions étaient additionnées, par  $100^{\text{cm}^3}$ , de 5 gouttes d'acétate de cuivre, et la lame de zinc nettoyée après chaque essai. Le dégagement, de 9 à 10 bulles avec la solution aqueuse, n'a plus été que de 4 avec l'acétate de soude, mais j'ai constaté qu'il était aussi ralenti par l'acétate de manganèse (4 à 5) et bien plus par l'acétate de zinc ( $0,7$ ), tous deux moins ionisés que l'acétate de soude; 50 pour 100 d'acétone, d'ionisation nulle, ont donné seulement 0,9. Il paraît donc difficile d'établir une corrélation entre les rôles que joue l'acide acétique dans l'attaque du zinc et dans la précipitation des sulfures.

» 2° *Influence de l'acétate de soude sur la précipitation des métaux du groupe du fer par  $\text{H}^2\text{S}$  en liqueur acétique.* — Les essais ont été faits à la température du laboratoire ( $15^{\circ}$  environ) avec des acétates de zinc, de manganèse et de nickel; l'acétate ferreux n'a pas été étudié à cause de son oxydation inévitable pendant les manipulations.  $10^{\text{cm}^3}$  d'une solution soit normale, soit décimale, étaient placés dans une fiole conique de  $500^{\text{cm}^3}$ , additionnés de volumes déterminés d'acide acétique à  $40^{\circ}$ , et le cas échéant d'acétate de soude normal, et portés à  $250^{\text{cm}^3}$  avec de l'eau pure; puis on introduisait  $250^{\text{cm}^3}$  d'une solution fraîche de  $\text{H}^2\text{S}$  saturée, et l'on bouchait aussitôt le flacon à la paraffine.

» L'acétate de zinc ( $10^{\text{cm}^3}$  N) ayant complètement précipité en 24 heures en liqueur très acétique (jusqu'à  $25^{\text{cm}^3}$ ) sans addition d'acétate de soude, j'ai jugé inutile d'étudier l'influence de celui-ci. Avec l'acétate de manganèse ( $10^{\text{cm}^3}$  N) l'influence de l'acétate de soude n'a été bien nette qu'en opérant sans addition d'acide acétique libre.

» C'est avec l'acétate de nickel que l'affaiblissement d'énergie de l'acide acétique par l'acétate de soude se constate le mieux, surtout en employant  $10^{\text{cm}^3}$  seulement d'une solution  $\frac{\text{N}}{10}$ . En solution simplement aqueuse,  $\text{H}^2\text{S}$  donne une coloration noire

immédiate, mais  $\text{NiS}$  reste indéfiniment en solution colloïdale. L'addition de  $5^{\text{cm}^3}$  d'acide acétique donne un précipité très faible de  $\text{NiS}$  et, avec  $25^{\text{cm}^3}$ , il ne se produit plus de précipité. L'addition de  $75^{\text{cm}^3}$  d'acétate de soude en liqueur acétique a donné un précipité complet en ajoutant jusqu'à  $50^{\text{cm}^3}$  d'acide, partiel avec  $75^{\text{cm}^3}$ ; la formation du précipité est d'autant plus lente qu'il y a plus d'acide acétique libre.

» L'acétone n'affaiblit nullement l'action de l'acide acétique.

» 3° *Action de  $\text{H}^2\text{S}$  sur une solution acétique d'acétate de soude.* — Il résulte de ces essais que  $1^{\text{mol}}$  d'acétate de soude paralyse l'effet antagoniste sur la formation du sulfure de nickel d'environ  $5^{\text{mol}}$  d'acide acétique : on ne peut donc songer à attribuer l'affaiblissement incontestable de celui-ci à la formation de triacétate alcalin. J'ai été alors amené à rechercher si  $\text{H}^2\text{S}$  ne réagit pas sur l'acétate de soude, même en présence d'acide acétique libre, malgré la grande différence des chaleurs de formation de l'acétate ( $13^{\text{cal}},3$ ) et du sulfure ( $7^{\text{cal}},8$ ), pour donner un peu de sulfure alcalin susceptible de précipiter le nickel : c'est en effet ce que j'ai constaté. Dans les mélanges d'acétate de soude et de  $\text{H}^2\text{S}$ , le nitroprussiate de sodium a donné instantanément la coloration caractéristique des sulfures alcalins, le pourpre tournant seulement au bleu à cause du grand excès de  $\text{H}^2\text{S}$  par rapport au sulfure de sodium produit. La coloration est retardée, mais non supprimée; quand on verse le nitroprussiate dans des solutions de  $\text{H}^2\text{S}$  et d'acétate de soude additionnées de proportions croissantes d'acide acétique : elle se produit encore] nettement au bout de 30 minutes avec  $100^{\text{cm}^3}$  d'acétate de soude,

150<sup>cm³</sup> d'acide acétique et 250<sup>cm³</sup> d'eau saturée de H<sup>2</sup>S. J'ai vérifié que les mélanges d'acide acétique et H<sup>2</sup>S, ou d'acide acétique et d'acétate de soude ne donnent aucune coloration bleue avec le nitroprussiate ; celle-ci est donc bien due à la formation de faibles quantités de Na<sup>2</sup>S.

» *En résumé*, c'est la production de sulfure alcalin par action de H<sup>2</sup>S sur l'acétate de soude, même en présence d'acide acétique libre, qui est la cause de l'affaiblissement apparent de celui-ci et de la précipitation plus ou moins complète des acétates métalliques, qui ne précipiteraient pas en présence de l'acide acétique, pris à la même concentration, et il n'est pas nécessaire de faire appel à la théorie de la dissociation électrolytique pour interpréter ces phénomènes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'éther méthylique de l'acétol*,



Note de M. LOUIS HENRY, présentée par M. Troost.

« J'ai trouvé dans la réaction de l'alcool méthylique sur le *formiate pyruvique*  $\text{H}^3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}^2(\text{CHO}^2)$  une méthode, aussi intéressante au point de vue doctrinal qu'avantageuse au point de vue pratique, de préparation de l'*acétol*  $\text{H}^3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}^2(\text{OH})$ , composé alcoolique que l'on n'obtient qu'avec difficulté par les méthodes ordinaires de saponification de ses éthers-sels.

» Dans cette réaction, il se forme, en quantité notable pour un produit accessoire, un corps solide, cristallin, fondant à 131° et bouillant à 196° sous la pression ordinaire.

» Je l'avais regardé comme étant l'*éther simple* ou l'*anhydride* de l'acétol



» Dans diverses circonstances, en effet, où il se produit des alcools à l'état de liberté, il se forme en même temps leurs anhydrides. En outre, les relations de *totalité* de ce composé avec ses congénères  $\text{C}^3 - \text{O} - \text{C}^3$ , moins oxygénés, légitimaient, dans une certaine mesure, cette supposition :

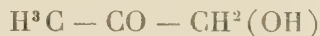
$\text{H}^3\text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3 \dots\dots\dots$	Éb. : 91°	} 54°
$\text{H}^3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3 \text{ (}^1\text{)} \dots\dots\dots$	Éb. : 145°	
$\text{H}^3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3 \dots\dots\dots$	Éb. : 196°	

(<sup>1</sup>) Produit de l'hydratation de l'éther propyl-allylique  $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{O} - \text{C}^3\text{H}^5$  normal par HgBr<sup>2</sup> dans l'eau.



» C'était, en fin de compte, à l'analyse, autant qu'à l'étude des propriétés chimiques de ce corps, à résoudre définitivement la question.

» A la demande de M. A. Kling qui s'occupe avec autant de succès que d'habileté de recherches sur les *alcools cétoniques*, dont l'*acétol*



est le premier terme et le plus simple, j'ai renoncé à l'étude de ce composé cristallin accessoire. Or, voici que M. Kling vient de me faire connaître que ce composé a une composition qui répond à celle de l'éther méthylique de l'acétol et il le considère comme étant ce produit.

» Je ne suis pas de cet avis et voici pourquoi :

» J'ai fait autrefois, en 1881 <sup>(1)</sup>, lors de mes études sur l'hydratation des composés propargyliques à l'aide de  $\text{HgBr}^2$  (méthode de Kutscheroff), le véritable éther méthylique de l'acétol  $\text{H}^3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}^2(\text{OH})$ .

» J'en possède en ce moment encore un échantillon. C'est un liquide en tout semblable au composé éthylique que j'ai décrit autrefois. Sa densité à 20° est égale à 0,9570. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,0; la formule demande 3,04. Il bout à 118° sous la pression ordinaire et réduit intensément la liqueur de Fehling.

» On y a trouvé pour 100 :

	I.	II.	Calculé.
C.....	55,03	54,74	54,54
H.....	9,17	9,22	9,09

» Son isomère, le *méthylglycide*  $\text{H}^2\text{C} - \text{CH} - \text{CH}^2(\text{OCH}^3)$ , produit de l'action



des alcalis sur la *chlorhydrine glycérique méthyloxylée*



a le même point d'ébullition, mais s'en différencie totalement, au point de vue chimique, tant par l'action des hydracides halogénés qui s'y ajoutent vivement en le transformant en  $(\text{CH}^3\text{O})\text{H}^2\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}^2\text{X}$  que par son inertie à peu près absolue sur la liqueur de Fehling.

» Quant au composé cristallin qui se forme dans la saponification méthylique du *formiate acétolique*, il représente, à mon sens, un *polymère* du véritable éther *méthylacétolique*  $\text{H}^3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}^2(\text{OCH}^3)$  que je viens de faire connaître, comme le confirment les déterminations cryoscopiques dont M. Kling a eu l'obligeance de me communiquer les résultats.

(<sup>1</sup>) Voir ma Note dans les *Comptes rendus*, t. XCIII, 1881, p. 421.

(<sup>2</sup>) Éb. 173°; produit de l'addition de  $(\text{HO})\text{Cl}$  à  $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2(\text{OCH}^3)$ .

» Que l'acétol se transforme en son dérivé méthylique, au moment où il apparaît à l'état libre au sein de l'alcool méthylique, rien d'étonnant à cela. Si l'on se rappelle que le voisinage du chaînon  $>\text{CO}$  affaiblit l'intensité du caractère alcool dans le composant voisin  $-\text{CH}^2(\text{OH})$  et lui communique, en une certaine mesure, le caractère acide de son isomère  $\text{H}^3\text{C}-\text{CH}^2-\text{CO}(\text{OH})$  ou l'acide *propionique* lui-même.

» Il n'y a rien d'étonnant non plus à ce que cet éther méthylique de l'acétol apparaisse dans un état polymérisé, si l'on tient compte que la molécule de l'acétone elle-même à l'état liquide est déjà constituée, selon des déterminations récentes, de deux molécules gazeuses  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ .

» Ce polymère me paraît d'autant plus intéressant qu'il est, je crois, le premier que l'on ait signalé pour un composé acétonique dans le groupe aliphatique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acétolate de méthyle*. Note de M. **ANDRÉ KLING**, présentée par M. Troost.

« Dans l'élégante méthode préconisée par M. Louis Henry pour la préparation de l'acétol par action de l'alcool méthylique sur le formiate acétolique il se fait une quantité importante d'un composé cristallin mentionné par l'auteur dans son *Mémoire original* <sup>(1)</sup> et dont il voulut bien m'abandonner l'étude complète. C'est donc grâce à la bienveillance de M. Henry que j'ai pu m'occuper de ce composé. J'ai l'honneur de présenter aujourd'hui les résultats de mon travail qui m'amènent à considérer ce corps comme le dimère de l'acétolate de méthyle ( $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}-\text{O}-\text{CH}^3$ ).

» Ce dérivé de l'acétol se forme, non seulement dans l'action de  $\text{CH}^3\text{OH}$  sec sur le formiate d'acétol <sup>(2)</sup>, mais aussi par réaction directe des deux alcools l'un sur l'autre. Il suffit de chauffer à  $140^\circ$ , durant 8 à 9 heures, une partie de l'acétol et deux parties d'alcool méthylique pur et sec pour obtenir, par simple évaporation, le produit cristallisé.

» Préparé par l'une ou l'autre méthode il est complètement purifié par deux cristallisations dans le chloroforme bouillant.

<sup>(1)</sup> L. HENRY, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 1902, p. 445.

<sup>(2)</sup> 650<sup>g</sup> de formiate + 1120<sup>g</sup> d'alcool méthylique chauffés durant 12 heures à  $100^\circ$  ont fourni 70<sup>g</sup> d'acétolate de méthyle.

Analyse.	Trouvé.	Calculé pour (C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>x</sup> .
C.....	54,20	54,50
H.....	9,16	9,10

» La grandeur moléculaire en a été déterminée par la cryoscopie. On a obtenu :

Dans H <sup>2</sup> O employée comme solvant.....	} Moyenne : 171.
» C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> » » ..... 172	
» C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Br <sup>2</sup> » » ..... 184	
Calculé pour (C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> .....	176

» *Propriétés physiques.* — Le dimère de l'acétolate de méthyle est un beau corps cristallisé qui, chauffé, commence à se sublimer en longues aiguilles d'un blanc mat, puis fond à 131° et entre enfin en ébullition, ainsi que l'a déjà indiqué M. Henry.

» Assez peu soluble dans l'eau (1 pour 100 environ), dans l'alcool méthylique (4 pour 100 environ), la benzine, il l'est beaucoup plus dans le chloroforme (20 pour 100 environ à 15°). Sa solution chloroformique est inactive vis-à-vis de la lumière polarisée.

» Il cristallise dans le système clinorhombique, ainsi que me l'a indiqué M. Wyrouboff, à l'obligeance duquel je dois des déterminations de constantes cristallographiques que je publierai par ailleurs.

» *Propriétés chimiques.* — Le dimère de l'acétolate de méthyle est dissocié à la température d'ébullition de la naphthaline; sa densité de vapeur, déterminée dans ces conditions, est, en effet, de 2,642, conduisant à un poids moléculaire de 76, qui correspond au monomère C<sup>4</sup>H<sup>8</sup>O<sup>2</sup> (PM = 88) libéré et déjà en partie altéré.

» La liqueur de Fehling à l'ébullition est sur lui sans action, à condition qu'on l'emploie fortement alcaline. Les alcalis bouillants ne le décomposent pas.

» L'acétate de phénylhydrazine, en solution aqueuse froide, ne réagit pas sur cet acétolate; à chaud, au contraire, une réaction se déclare assez rapidement et donne naissance à l'osazone de l'acétol fondant à 145°.

» Le chlorure d'acétyle, à froid, ne réagit qu'à la longue; à chaud, l'acétolate s'y dissout abondamment et recristallise inaltéré par refroidissement de la solution; puis, au bout de quelque temps, les deux corps entrent en réaction, le chlorure d'acide agissant de la même façon que les anhydrides d'acides. Ces derniers transforment, à chaud, l'acétolate de méthyle en éthers-sels de l'acétol et de l'alcool méthylique. L'acide chlorhydrique gazeux, vers 130°, donne avec lui de l'alcool méthylique et des produits goudronneux. L'eau de brome n'est pas décolorée par la solution aqueuse d'acétolate, sauf au bout de plusieurs jours.

» Les acides dilués hydrolysent très rapidement l'acétolate de méthyle en régénérant l'acétol; la solution hydrolysée réagit alors sur la liqueur de Fehling et l'on a pu



en extraire l'acétol à l'état d'oxime ou d'hydrazone par les réactifs appropriés. Les solutions alcooliques des acides agissent comme leurs solutions aqueuses. Les détails de ces hydrolyses seront publiés dans une prochaine Note.

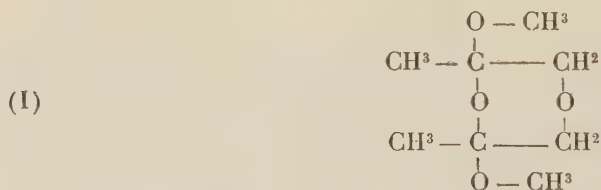
» Les diastases hydrolysantes (invertines, maltine, émulsine, salive) sont sans action. L'eau seule paraît, à la longue, hydrolyser légèrement l'acétolate qui, somme toute, possède la plupart des réactions des méthylglucosides de M. Fischer.

» Comme j'avais, d'autre part, obtenu des sels métalliques de l'acétol attestant de la part de cet alcool un caractère acide s'accordant bien avec la

formule  $\text{CH}^3 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}^2$  que j'ai proposé de lui attribuer, j'avais tout d'abord

considéré l'acétolate de méthyle comme l'isomère  $\text{CH}^3 \cdot \overset{\text{O}-\text{CH}^3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}^2$  de l'oxyde

$\text{CH}^3\text{CO} - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^3$  décrit par M. Henry. La cryoscopie nous ayant montré, à M. Henry et à moi, que l'acétolate de méthyle était un dimère, je considère aujourd'hui qu'il faut lui attribuer la formule



et non la formule

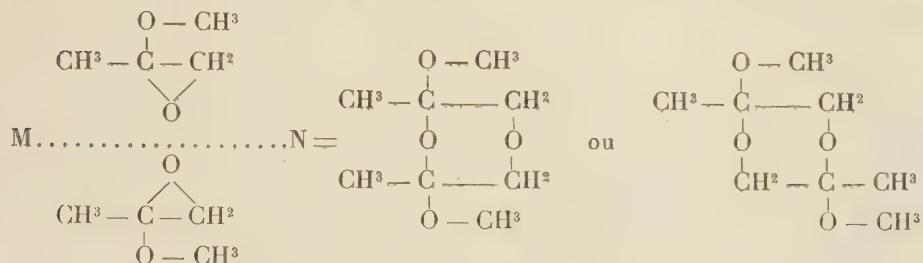


» En effet, l'absence de réaction de l'acétate de phénylhydrazine à froid sur l'acétolate exclut l'hypothèse de groupements CO, de plus la disparition de ces groupements CO entre 2 molécules telles que



ne pourrait s'effectuer qu'en donnant naissance à une double liaison qui n'existe pas, ainsi que le prouve l'inactivité de l'eau de brome sur le dimère. Ce dimère résulte donc de la combinaison de deux variétés énanthéo-

morphes de l'oxyde  $\text{CH}^3 \cdot \overset{\text{O}-\text{CH}^3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}^2$  d'après le schéma suivant :



» La basicité de l'alcool éthylique, beaucoup plus faible que celle de l'alcool méthylique, n'a pas permis jusqu'ici d'obtenir le composé éthylique correspondant. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Éthers oxy des halogénés*  $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{X}$ ; leurs composés magnésiens  $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{MgX}$ ; nouvelles synthèses dans la série du tétraméthylène. Note de M. J. HAMONET, présentée par M. G. Lemoine.

« Parmi les éthers oxydes halogénés biprimaires  $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{X}$  on n'a su préparer jusqu'ici que ceux dans lesquels  $n$  égale 1, 2 et 3, comme  $\text{ROCH}^2\text{X}$ ,  $\text{ROCH}^2\text{CH}^2\text{X}$ ,  $\text{ROCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{X}$ . J'ai pu obtenir quelques-uns de leurs homologues supérieurs par une méthode qui semble susceptible de généralisation.

» Si l'on fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans la diamyline de butane-diol  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OC}^5\text{H}^{11}$ , par exemple, la réaction est à peu près nulle. Au contraire l'acide iodhydrique vivement absorbé agit à la fois sur les deux groupes éthers et les transforme presque totalement en fonctions iodées  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$  et  $\text{I}(\text{CH}^2)^4\text{I}$ . L'acide bromhydrique se comporte tout autrement; il est encore très facilement absorbé même à froid; mais, si l'on a soin d'éviter l'élévation de la température et de ne laisser absorber que 2<sup>mol</sup> d'acide par molécule de diamyline, la réaction a lieu, en majeure partie du moins, sur une seule fonction éther et l'on obtient un éther oxyde bromé suivant l'équation



» Traitée de la même façon, la diamyline du pentanediol  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^5\text{OC}^5\text{H}^{11}$ , dont j'exposerai prochainement la préparation, a donné l'amyloxyptanebrome (1.5),  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^5\text{Br}$ ; sur mes conseils un de mes amis, M. Baudoin, a appliqué avec

succès la même réaction à la diamylène de l'hexanediol.2.5.



» On peut donc espérer qu'elle pourra être employée avec la plupart des corps analogues.

» Il n'est aucun chimiste qui ne voie tout le parti qu'on pourra tirer de semblables composés dissymétriques pour obtenir des *acides alcools* et leurs *lactones*, des *alcools cyanés* ou *aminés* en  $\gamma.\delta.\epsilon\dots$  complètement inconnus jusqu'ici. Et, si j'ajoute que ces nouveaux éthers bromés sont capables de donner des dérivés magnésiens  $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{MgBr}$ , on comprendra mieux encore la grande extension de leur aptitude réactionnelle.

» La bromoamyline tétraméthylénique  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{Br}$  est un liquide incolore d'une odeur très agréable de fruits. Refroidie par le mélange de neige carbonique et d'éther, elle devient visqueuse, mais ne cristallise pas. Elle bout à  $114^\circ\text{--}115^\circ$  sous la pression de  $16^{\text{mm}}$ . Densité à  $18^\circ$  : 1,14. L'analyse a donné 35,98 pour 100, la théorie demande 35,87 pour 100.

» L'iodoamyline correspondante  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{I}$  a été préparée par l'action de la bromoamyline sur l'iodure de sodium en solution alcoolique. C'est un liquide faiblement coloré, bouillant à  $128^\circ\text{--}129^\circ$  sous la pression de  $16^{\text{mm}}$ . Densité à  $18^\circ$  : 1,523. L'analyse a donné I, 46,31 pour 100; calculé : 47,03 pour 100.

» *Action du magnésium sur les éthers oxydes halogénés.* — Jusqu'ici les composés magnésiens à fonction mixte sont assez peu connus; il n'en a été signalé, je crois, aucun de la forme  $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{MgX}$ . En traitant par le magnésium les éthers oxydes halogénés biprimaires  $\text{RO}(\text{CH}^2)^n\text{X}$ , étendus de  $3^{\text{vol}}$  à  $4^{\text{vol}}$  d'oxyde d'éthyle, j'ai obtenu  $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^3\text{MgI}$  avec l'iodométhylène *triméthylénique*,  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^3\text{MgI}$  avec l'iodoamyline *triméthylénique*,  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{MgBr}$  avec la bromoamyline *tétraméthylénique*,  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^5\text{MgBr}$  avec la bromoamyline *pentaméthylénique*.

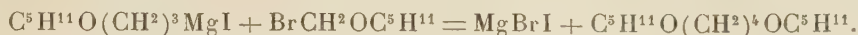
» Parmi les nombreuses réactions auxquelles peuvent se prêter ces nouveaux dérivés magnésiens, je n'ai essayé jusqu'ici que celle des éthers méthyliques halogénés  $\text{XCH}^2\text{OR}$ , dont j'ai déjà expliqué l'emploi dans une Note précédente <sup>(1)</sup>. Cela m'a permis de réaliser de nouvelles synthèses dans la série des glycols biprimaires, synthèses qui permettent de remonter d'un terme de la série à son homologue supérieur.

» *Nouvelle préparation des éthers oxydes du butanediol 1.4.* — Ainsi par réaction de la bromoamyline méthylénique sur le dérivé magnésien de l'iodoamyline trimé-

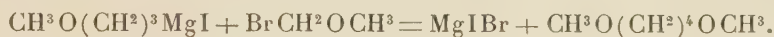
<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 813.



thylénique j'ai obtenu la diamylène de butanediol, identique à celle que m'a fournie précédemment l'électrolyse du B. amyloxypropionate de sodium <sup>(1)</sup>



L'éther méthylique bromé réagissant sur le composé magnésien de l'iodométhylène triméthylénique a donné l'éther diméthylque du même glycol



» Voilà donc un second moyen d'atteindre la série si longtemps inabordable du glycol tétraméthylénique. Ce nouvel éther diméthylque du butanediol 1.4. est un liquide très mobile bouillant à 132°-133° sous la pression de 760<sup>mm</sup>. Densité à 18° : 0,859. L'analyse a donné C pour 100, 61,05, calculé 61,01; H pour 100, 11,67, calculé 11,86.

» *Synthèse dans la série pentaméthylénique.* — Enfin par l'action de la bromoamylène méthylénique  $\text{BzCH}^2\text{OC}^5\text{H}^{11}$  sur le dérivé magnésien de la bromoamylène tétraméthylénique  $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{O}(\text{CH}^2)^4\text{MgBr}$ , j'ai pu remonter à la diamylène du pentanediol 1.5. dont j'espère pouvoir bientôt exposer ici les propriétés. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle réaction générale des aldéhydes.*

Note de MM. L.-J. SIMON et A. CONDUCHÉ, présentée par M. Henri Moissan.

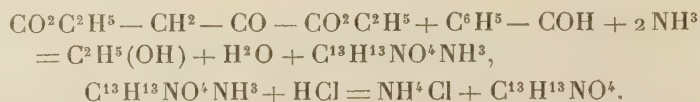
« L'action de l'éther acétylacétique sur les aldéhydes en présence d'ammoniaque a conduit Hantzsch à une méthode élégante de synthèse dans la série pyridique. Tout récemment Guareschi a entrepris sur l'éther cyana-cétique des recherches parallèles, et il a été conduit à des dérivés de l'imide glutaconique.

» I. L'éther oxalacétique se condense également avec les aldéhydes en présence d'ammoniaque et conduit à des dérivés de substitution d'une céto-pyrrolidone. Ce sont les premiers résultats obtenus dans cette voie, que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie. Le mode opératoire est fort simple :

» On dilue dans l'alcool l'éther oxalacétique (1<sup>mol</sup>) et l'on y mélange l'aldéhyde (1<sup>mol</sup>) (l'aldéhyde benzylique par exemple), puis on ajoute un poids d'ammoniaque aqueuse concentrée égal au poids d'éther employé. Il se produit un vif échauffement qu'on mo-

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 259.

dère par des affusions d'eau. On abandonne ensuite à soi-même; au bout de quelques heures on peut recueillir un dépôt abondant d'une substance cristalline à peine colorée qu'on lave à l'alcool froid. Cette substance est un sel ammoniacal. L'acide correspondant en résulte sans difficulté. La réaction s'interprète par les équations suivantes :



» Le corps ainsi obtenu est un solide blanc, peu soluble dans l'alcool froid et encore moins dans l'eau; on peut le faire cristalliser par refroidissement de ses solutions chaudes. Il se décompose sans fondre vers 185°.

» Les acides concentrés et froids le dissolvent sans l'altérer et l'eau le reprécipite de ses solutions acides. Chauffé avec l'acide sulfurique glacial il lui communique une coloration bleue et ne reprécipite plus alors par dilution.

» Ce corps se comporte comme un acide faible; sans action sur l'héliantine, mais acide vis-à-vis de la phtaléine, il peut être titré alcalimétriquement, en présence de cet indicateur, comme l'éther oxalacétique dont il provient. Il est soluble dans les solutions alcalines diluées et dans les solutions de carbonates alcalins à l'ébullition; de ces solutions, il est de nouveau précipité par les acides étendus.

» Nous avons préparé et analysé ses sels de potassium, d'ammonium, d'argent et de cuivre :

» *Le sel de potassium*  $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{NO}^4\text{K}$  s'obtient en précipitant par la potasse alcoolique la solution alcoolique de la substance acide; il est, en somme, peu soluble dans l'eau froide et cristallise par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante; il ne se décompose pas au-dessous de 265°-270°. On peut le titrer acidimétriquement en présence d'héliantine.

» *Le sel d'ammonium*  $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{NO}^4\text{NH}^4$ , qui s'obtient directement dans la préparation, est très peu soluble dans l'alcool froid et même peu soluble dans l'eau froide (1 pour 100 environ), il se décompose aux environs de 175°.

» *Le sel d'argent*  $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{NO}^4\text{Ag}$ , insoluble dans l'eau, s'obtient en petits cristaux en mélangeant des solutions très diluées (1 pour 1000) de sel alcalin et de nitrate d'argent. Il se décompose aux environs de 200° et est stable à la lumière.

» *Le sel de cuivre*  $(\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{NO}^4)^2\text{Cu} + 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ , obtenu par dilution de sa solution acétique au moyen d'eau, cristallise avec 2<sup>mol</sup> d'acide acétique, qu'il abandonne complètement vers 150°; il est inaltérable au-dessous de 200°. Ce sel se présente en petits cristaux verts caractéristiques; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'ammoniaque, l'acide azotique et l'acide acétique concentré.

» Enfin, la substance acide et ses sels solubles colorent en rouge le chlorure ferrique en solution alcoolique ou aqueuse.

» Les propriétés acides de l'éther oxalacétique se retrouvent donc dans la nouvelle combinaison; les caractères de la fonction cétonique n'ont pas non plus disparu.

» La phénylhydrazone s'obtient en dissolvant la substance dans une solution alcoolique chaude de phénylhydrazine : elle fond à 172°-173° et communique à l'acide sulfurique concentré et froid une coloration bleue qui se modifie rapidement et se fixe en rose.

» L'oxime s'obtient en dissolvant de même la substance dans une solution alcoolique d'hydroxylamine libre : elle est très soluble dans l'alcool et cristallise avec de l'eau de cristallisation. Hydratée elle fond vers 100°; après dessiccation elle ne fond plus qu'à 150°.

» II. La réaction que nous venons de décrire à propos de l'aldéhyde benzylique s'applique sans modification au furfurol et aux aldéhydes aromatiques; on obtient avec la même facilité et le même succès des composés analogues, par leur composition et leurs caractères, avec la combinaison benzylique. Nous en avons préparé et analysé un certain nombre. Nous donnons, à titre d'indication, les températures approximatives de décomposition des substances obtenues (I) et de leurs combinaisons ammoniacales (II) :

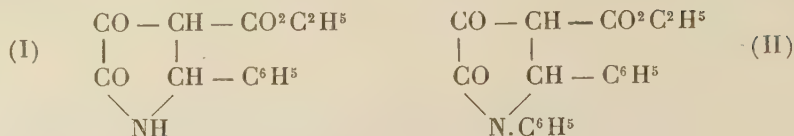
	I.	II.
Aldéhyde benzylique.....	185°	175°
» méta-nitrobenzylique.	173	166
» salicylique.....	175	190
» anisique.....	160	175
Vanilline.....	180	175
Pipéronal.....	155	185

» III. On peut remplacer, dans cette réaction, l'ammoniaque par une base primaire (méthylamine ou aniline); par contre, les amines secondaires (méthylaniline ou diphenylamine) ne donnent rien de semblable. On ne peut pas davantage remplacer sans modification l'éther oxalacétique par l'un de ses dérivés de substitution, l'éther méthyloxalacétique, par exemple.

» On nous permettra de conclure provisoirement, d'après tous les faits indiqués, à la constitution des produits obtenus. Nous admettons, en particulier pour les dérivés de l'aldéhyde benzylique, les formules suivantes : la formule I est relative à l'intervention de l'ammoniaque; la formule II



se rapporte à l'intervention de l'aniline :



» D'après cela, nous aurions affaire à des dérivés de l' $\alpha$ -cétopyrrolidone. Nous poursuivons les recherches destinées à fournir la démonstration de cette manière de voir. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chloruration du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine*. Note de M. **ET. BARRAL**, présentée par M. Armand Gautier.

« En présence de l'iode (<sup>1</sup>), la chloruration atteint péniblement, comme dernier terme, le carbonate neutre de trichlorophényle. Aussi, je me suis adressé à des chlorurants plus énergiques : le chlorure d'aluminium anhydre et le pentachlorure d'antimoine.

» Le chlore traversant une dissolution de carbonate de phényle dans le tétrachlorure de carbone, additionné de chlorure d'aluminium anhydre, s'absorbe très lentement à froid, un peu plus rapidement à chaud, pendant que le liquide devient noirâtre. Dans ces conditions, j'ai obtenu les corps déjà préparés en présence de l'iode; la chloruration s'arrête au carbonate de trichlorophényle.

» Avec le carbonate de phényle maintenu en fusion après addition de chlorure d'aluminium anhydre, on obtient des corps mélangés à des produits de décomposition noirâtres, goudronneux, qui rendent les séparations fort difficiles.

» En présence du chlorure d'antimoine, on obtient aussi des produits noirâtres; mais la séparation des dérivés chlorés du carbonate de phényle est moins difficile.

» Pour préparer successivement les dérivés chlorés du carbonate de phényle par l'intermédiaire du chlorure d'antimoine, un poids connu de carbonate de phényle a été mis dans une cornue avec 5 pour 100 de son poids de trichlorure d'antimoine

---

(<sup>1</sup>) Voir ma Note précédente.

(transformé ensuite en pentachlorure par le chlore). Dans le mélange fondu et chauffé dans une cornue à une température d'autant plus élevée que la chloruration est plus avancée, on fait passer un courant de chlore sec qu'on dirige à la sortie de la cornue dans des flacons contenant de l'eau pour absorber l'acide chlorhydrique formé. De temps en temps, la cornue et les flacons, tarés au préalable, étaient pesés pour se rendre compte de la marche de la chloruration.

» Dans les diverses préparations, le courant de chlore était interrompu lorsque l'augmentation du poids de la cornue et celle de l'acide chlorhydrique formé correspondaient à peu près à la formation du dérivé chloré que je me proposais d'obtenir. Malgré cela, j'ai presque toujours obtenu un mélange de deux ou trois carbonates de chlorophényle dont la séparation est fort laborieuse, leur solubilité étant peu différente dans les divers dissolvants neutres.

» Il se forme ainsi, surtout quand la chloruration dépasse le carbonate de trichlorophényle, des chlorophénols plus chlorés que le carbonate obtenu, par exemple du pentachlorophénol, en même temps que le carbonate de trichlorophényle; de la quinone tétrachlorée lorsque le chlore n'est pas suffisamment sec; du chlorure de Julin  $C^6Cl^6$  lorsqu'on arrive au carbonate de pentachlorophényle.

» A des températures variables de  $90^\circ$  à  $200^\circ$ , d'autant plus élevées que la chloruration est plus avancée, j'ai réussi à préparer et à isoler :

» D'abord tous les dérivés chlorés obtenus dans la chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode. En outre, j'ai retiré une petite quantité d'un carbonate mixte de di- et de trichlorophényle  $CO \begin{matrix} \diagup OC^6H^3Cl^2 \\ \diagdown OC^6H^2Cl^3 \end{matrix}$ , en petites aiguilles blanches fusibles vers  $130^\circ$ , corps isomère de celui que j'ai obtenu dans la chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode.

» Après le carbonate de trichlorophényle  $CO (OC^6H^2Cl^3_{1-2-4-6})^2$ , fusible à  $153^\circ$ , il se forme du carbonate mixte de tri- et de tétrachlorophényle  $CO \begin{matrix} \diagup OC^6HCl^4_{1-2-4-6} \\ \diagdown OC^6H^2Cl^3_{1-2-3-4-6} \end{matrix}$ , en petites aiguilles blanches nacrées fusibles à  $175^\circ$ - $176^\circ$ ; puis du carbonate de tétrachlorophényle  $CO (OC^6HCl^4_{1-2-3-4-6})^2$ , cristallisé en petites aiguilles nacrées, généralement réunies sous forme de choux-fleurs, fusibles à  $155^\circ$ - $156^\circ$ .

» Saponifié par la potasse alcoolique, ce carbonate de tétrachlorophényle donne le tétrachlorophénol  $C^6HCl^4OH_{1-2-3-4-6}$ , fusible à  $67^\circ$ , que M. Hugounenq a obtenu en partant de l'anisol tétrachloré, et que j'ai préparé par chloruration du phénol en présence soit de l'iode, soit du perchlorure de fer ou du perchlorure d'antimoine.

» J'ai obtenu synthétiquement ce carbonate de tétrachlorophényle en faisant réagir une solution toluénique d'oxychlorure de carbone sur une dissolution aqueuse concentrée de tétrachlorophénate de potassium.

» Il se forme ensuite, vers  $180^\circ$ - $190^\circ$ , une petite quantité de carbonate mixte de tétra- et de pentachlorophényle  $CO \begin{matrix} \diagup OC^6HCl^4_{1-2-3-4-6} \\ \diagdown OC^6Cl^5 \end{matrix}$ , en fines aiguilles blanches nacrées, fusibles à  $168^\circ$ - $169^\circ$ .

» Enfin, j'ai obtenu le dernier terme de la série, le carbonate de pentachlorophé-

nyle  $\text{CO}(\text{OC}^6\text{Cl}^5)^2$ , cristallisé en petits prismes translucides blancs, fusibles à  $258^\circ$ , presque insoluble dans les dissolvants neutres, très peu soluble dans le benzène froid, un peu plus à l'ébullition, ce qui permet de le séparer facilement des autres carbonates de chlorophénols. La potasse alcoolique le transforme en pentachlorophénol. J'en ai fait la synthèse par l'oxychlorure de carbone et le pentachlorophénate de potassium. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du soufre et du sélénium sur les combinaisons organomagnésiennes des hydrocarbures aromatiques mono- et dihalogénés dans le noyau.* Note de M. F. TABOURY, présentée par M. A. Haller.

« L'action de l'oxygène sur les composés organomagnésiens des hydrocarbures aromatiques monobromés et dihalogénés dans le noyau ayant fourni à M. Bodroux (*Bull. Soc. chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXI, p. 24) un certain nombre de phénols, je me suis proposé de voir si l'on obtient des réactions de même genre avec les autres métalloïdes de la même famille, ce qui devait me conduire à l'obtention de thio-, sélénio-, tellurophénols. Mes essais ont porté sur le soufre et le sélénium, et dans ces deux cas l'expérience a confirmé mes prévisions. Mais il se forme en même temps que les thio- et sélénophénols une quantité plus ou moins grande de disulfure ou de disélénium provenant de l'oxydation des composés qui prennent naissance dans la réaction.

» Voici les résultats obtenus :

#### I. — Action du soufre.

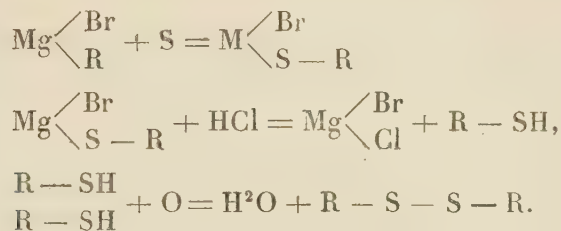
Dérivés halogénés primitifs.	Thiophénols.	Points de fusion.	Disulfures.	Points de fusion.
$\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{SH}$ . . . . .	liquide	$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{S}^2$ . . . . .	$59^\circ\text{-}60^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Br}_\alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{SH}$ . . . . .	liquide	$(\text{C}^{10}\text{H}^7)^2\text{S}^2$ . . . . .	$85^\circ$
$\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{Br SH}$ . . . .	$70^\circ\text{-}71^\circ$	$(\text{C}^6\text{H}^4\text{Br})^2\text{S}^2$ . . . .	$93^\circ$
$\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl Br}$	$\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl SH}$ . . . .	$54^\circ$	$(\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl})^2\text{S}^2$ . . . .	$70^\circ\text{-}71^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Br}^2$	$\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Br SH}$ . . . .	$55^\circ\text{-}56^\circ$	$(\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Br})^2\text{S}^2$ . . . .	$131^\circ\text{-}132^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Cl Br}$	$\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Cl SH}$ . . . .	$43^\circ\text{-}44^\circ$	$(\text{C}^{10}\text{H}^6\text{Cl})^2\text{S}^2$ . . . .	$121^\circ\text{-}122^\circ$

#### II. — Action du sélénium.

Dérivés halogénés primitifs.	Sélénophénols.	Points de fusion.	Disélénures.	Points de fusion.
$\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$	$\text{C}^6\text{H}^5\text{Se H}$ . . . . .	liquide	$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{Se}^2$ . . . . .	$62^\circ$
$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Br}_\alpha$	$\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Se H}$ . . . . .	liquide	$(\text{C}^{10}\text{H}^7)^2\text{Se}^2$ . . . . .	$87^\circ\text{-}88^\circ$



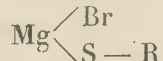
» Le mécanisme de la réaction paraît être le suivant :



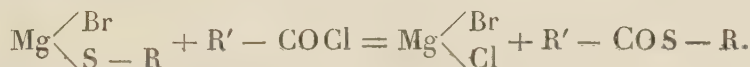
» Voici le mode opératoire qui m'a servi dans tous les cas :

» Dans une solution étherée contenant une demi-molécule-gramme de composé organo-magnésien, je projette par petites portions et en refroidissant le ballon 16<sup>g</sup> de soufre ou 40<sup>g</sup> de sélénium pulvérisés, passés au tamis et séchés. Le liquide entre aussitôt en ébullition. Lorsque la réaction paraît terminée, j'achève l'opération en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure. Je traite ensuite par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, en évitant une trop grande élévation de température, car, si cette dernière condition n'est pas réalisée, il se produit un dégagement abondant de H<sup>2</sup>S ou SeH<sup>2</sup>. Après évaporation de l'éther, le thio ou sélénophénol est isolé par entraînement à la vapeur d'eau ou dissolution dans la potasse. Le résidu est purifié par cristallisation et fournit le disulfure ou le diséléniure.

» Les chlorures d'acide réagissent énergiquement sur les composés



pour donner les éthers-sels correspondants :



» J'ai ainsi préparé les thiobenzoates suivants avec un rendement variant de 25 à 40 pour 100 :

C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO.S — C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> .....	56°
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO.S — C <sup>10</sup> H <sup>7</sup> .....	117-118
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO.S — C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> Br.....	120-121
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO.S — C <sup>10</sup> H <sup>6</sup> Cl.....	111-112
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO.S — C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> Br.....	83- 84
C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> CO.S — C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> Cl.....	75- 76

» Les iodures alcooliques réagissent aussi sur les combinaisons organo-magnésiennes sulfurées ou séléniées. Je ferai connaître prochainement les résultats que j'ai obtenus. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Purification et caractérisation des alcools.*

Note de M. L. BOUVEAULT, présentée par M. A. Haller.

« Quand une espèce chimique de molécule un peu compliquée se présente à l'état liquide, on n'est jamais certain de ne pas avoir affaire à un mélange, surtout à un mélange d'isomères. Pour la même raison, l'identification de deux substances liquides ne présente aucune certitude.

» Si l'on ne peut, par congélation, amener la substance en question à l'état cristallin, il est de toute nécessité de l'engager dans une combinaison cristallisée aisément purifiable qui puisse au moins servir à la caractériser. Si, par surcroît, de ce corps cristallisé on peut régénérer le liquide primitif, on l'aura à la fois caractérisé et purifié.

» La purification et la caractérisation des alcools sont rendues fort difficiles par ce fait qu'ils sont presque toujours liquides et ne donnent qu'à grand'peine des combinaisons cristallisées. Il est déjà peu aisé d'extraire à l'état de pureté un alcool mêlé à des corps neutres de fonction différente et de points d'ébullition voisins du sien. Il faut alors, soit transformer l'alcool en un éther bouillant beaucoup plus haut que lui (benzoate), soit, en le combinant à un anhydride d'acide bibasique, en un éther acide soluble dans les alcalis (A. HALLER, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 1308). Mais, quant à séparer un mélange de deux alcools de points d'ébullition rapprochés, cela constitue un problème des plus ardues et qu'aucune méthode générale ne permet actuellement de résoudre.

» Il est tout à fait exceptionnel que l'éthérification permette d'arriver au but. Les acides, même ceux qui possèdent les points de fusion le plus élevés, donnent en général des éthers liquides avec les alcools de la série grasse possédant plus de 6<sup>at</sup> de carbone. Ce n'est qu'avec la plus grande difficulté que MM. W. Marckwald et A. Mac Kenze ont pu séparer les deux alcools contenus dans l'alcool amylique commercial, en se servant des éthers acides qu'ils donnent avec l'acide 3-nitrophthalique (*D. ch. G.*, t. XXXIV, p. 479 et 485; t. XXXV, p. 1595 et 1602).

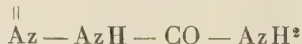
» L'isocyanate de phényle a rendu dans cet ordre d'idées beaucoup de services; il a permis à A.-W. Hofmann et à ses élèves, et à beaucoup d'autres ensuite, de caractériser de nombreux alcools. Toutefois, son emploi échoue souvent, quand les phényluréthanes ainsi préparées sont liquides ou trop solubles dans les divers dissolvants organiques.

» MM. H. et E. Erdmann et P. Huth (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. LVI, p. 1, 6 et 27) remplacent l'isocyanate de phényle par le chlorure de diphénylurée et ses homologues supérieurs; ils obtiennent des uréthanes disubstituées qui ont rendu service dans

quelques cas spéciaux, mais qui présentent toujours, quoique à un degré moindre, les mêmes défauts que les phényluréthanes.

» Je suis arrivé à obtenir des dérivés cristallisés de tous les alcools sur lesquels j'ai fait porter mes essais, chaque fois que j'ai pu en préparer les éthers pyruviques.

» Tous ces pyruvates se combinent avec énergie à la semicarbazide en donnant des semicarbazones cristallisées et inaltérables qui sont chacune caractéristique de l'alcool correspondant. Ces semicarbazones de pyruvates  $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO} - \text{OR}$



sont insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'éther de pétrole, médiocrement solubles dans les autres dissolvants organiques, cristallisent très aisément et permettent des séparations d'alcools. Il suffit d'ailleurs de les traiter par la potasse alcoolique pour régénérer l'alcool correspondant; il se fait en même temps le sel de potassium de l'acide semicarbazone-pyruvique.

» Le problème est donc ramené à la préparation des pyruvates des divers alcools. Avec les alcools *primaires* et *secondaires*, il suffit d'opérer, comme l'a indiqué M. Simon (*Bull.*, 3<sup>e</sup> série, t. IX, p. 136), c'est-à-dire de maintenir quelques heures à 140°-150° le mélange d'alcool et d'acide et de distiller ensuite. La méthode étant intéressante surtout pour les alcools à molécule lourde, j'effectue dans le vide la distillation du pyruvate. J'ai constaté que certains alcools non saturés donnent des réactions anormales : en particulier, le géraniol est complètement décomposé.

» Quant aux alcools *tertiaires*, tous ceux que j'ai eus entre les mains ont été intégralement décomposés par l'acide pyruvique en eau et hydrocarbures éthyléniques. Ce dédoublement constitue un excellent mode de préparation de ces derniers. Je continue d'ailleurs mes essais relatifs à la préparation des pyruvates des alcools tertiaires.

» La semicarbazone de pyruvate de l'alcool triméthyléthylique (22 diméthylpropanol) fond à 168°, celle de l'alcool caprylique de l'huile de ricin (octanol 2) à 118°-119°, celle de l'alcool benzylique à 176°, celle de l'alcool phénylpropylique à 143°, celle de l'alcool hexahydrobenzylique à 182°, celle du 26-diméthyl-octanol à 124°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux acides β-méthylcinnamiques isomères.*

Note de M. M. Tiffeneau, présentée par M. Haller.

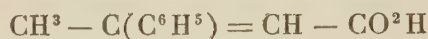
« Dans une précédente Note (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1348), j'ai signalé la formation de deux acides β-méthylcinnamiques dans l'action



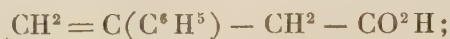
de  $\text{CO}^2$  sur le dérivé magnésien de l' $\alpha$ -méthyl- $\omega$ -bromostyrolène et je me proposais d'étudier spécialement ces deux acides; une Note récente de M. Schroeter (*Berichte*, t. XXXVII, p. 1091) m'oblige à publier dès maintenant mes résultats.

» Je suis parvenu à séparer ces deux acides grâce à leur différence de solubilité soit dans l'éther de pétrole, soit dans le sulfure de carbone; en répétant les cristallisations, j'ai obtenu finalement deux acides à point de fusion toujours identique, l'un fusible à  $129^\circ$ , l'autre fusible à  $97^\circ$ - $98^\circ$ .

» On pourrait considérer ces acides comme des isomères de position et admettre que l'un est un acide phénylcrotonique



tandis que l'autre serait un acide phénylisocrotonique



il serait possible, en effet, que l' $\omega$ -bromométhylstyrolène obtenu par l'action de la potasse sur le dibromométhylstyrolène  $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CBr}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2\text{Br}$  puisse contenir à la fois le phényl-2-bromo-1-propylène-1



et le phényl-2-bromo-3-propylène-1  $\text{CH}^2\text{Br} - \text{C}(\text{C}^6\text{H}^5) = \text{CH}^2$ .

» Toutefois, étant donnée la facilité avec laquelle ces acides s'hydrogènent en l'acide saturé correspondant, on doit plutôt les envisager comme des acides éthyléniques  $\alpha$  et les considérer comme deux acides  $\beta$ -méthylcinnamiques stéréoisomères.

» *Acide fusible à  $129^\circ$ .* — Cet acide distille entièrement sans décomposition vers  $170^\circ$ - $172^\circ$  sous  $14^{\text{mm}}$ ; chauffé avec de la baryte caustique, il fournit du méthylstyrolène caractérisé par la formation de phénylacétone dans l'action de  $\text{AzO}^3\text{Ag}$  sur l'iodhydrine correspondante. Il est facilement hydrogéné par l'acide iodhydrique en présence de phosphore.

» *Acide fusible à  $97^\circ$ - $98^\circ$ .* — Je suis parvenu à réaliser la formation de cet acide par une voie toute différente, ainsi que l'a fait également M. Schroeter (*loc. cit.*).

» Cette méthode consiste à condenser l'acétophénone <sup>(1)</sup> et l'éther iodacétique en présence de magnésium, puis à soumettre l'éther de l'acide-alcool ainsi obtenu à plu-

(1) J'ai également réussi à condenser la paraméthylacétophénone avec l'éther iodacétique et j'ai ainsi obtenu un acide paraméthyl- $\beta$ -méthylcinnamique



fusible à  $136^\circ$ .

sieurs distillations à la pression ordinaire; le méthylcinnamate d'éthyle ainsi préparé bout vers 270°; il est soumis à la saponification et fournit avec d'assez bons rendements un acide brut fusible à 95°; après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique ou dans le sulfure de carbone, cet acide fond nettement à 97°-98° et distille sans décomposition sensible vers 171°-174° sous 15<sup>mm</sup>.

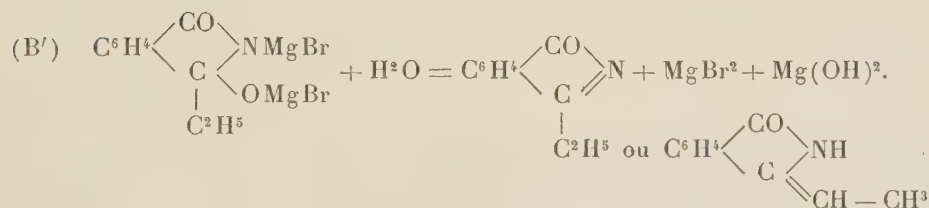
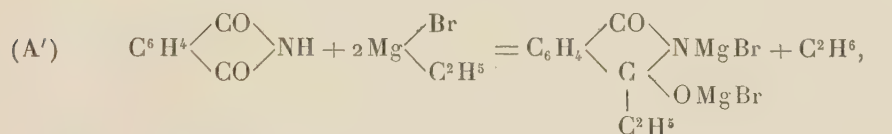
» L'éther méthylique bout à 259°-260°; il cristallise dans l'alcool à 80° en fournissant des feuillets fusibles à 28°,  $d_{28} = 1,055$ .

» L'éther éthylique bout à 269°-271°,  $d_{19} = 1,041$ .

» L'anilide cristallise dans l'alcool dilué et fond à 121°; elle a déjà été décrite par Henrich et Wirth (*D. Ch. Ges.*, t. XXXVII, p. 734). Distillé sur de la baryte caustique cet acide donne, comme son isomère, de l' $\alpha$ -méthylstyrolène; son hydrogénation par l'acide iodhydrique et le phosphore fournit un acide saturé bouillant vers 274°-276° en même temps qu'il se forme, par décomposition de cet acide, de petites quantités de cumène. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens mixtes sur la phtalimide et la phénylphtalimide.* Note de M. CONSTANTIN BÉIS, présentée par M. A. Haller.

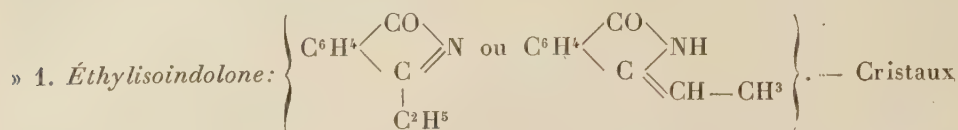
« Poursuivant mes études sur l'action du réactif de Grignard sur les composés azotés (1) j'ai traité la phtalimide par  $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  et j'ai obtenu avec la première de ces imides un corps que je rattache au groupe de l'isoindol et dont j'explique la formation par les équations suivantes :



» En appelant isoindolone le corps  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{N}$ , les corps suivants

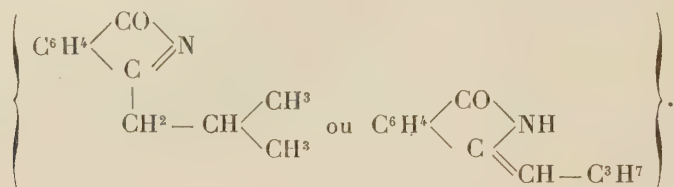
(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 575.

obtenus par action de l'éthylbromure, de l'isobutylbromure et de l'isoamylbromure de magnésium sur la phtalimide seraient appelés :



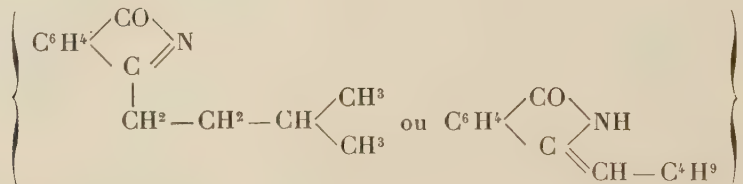
fondant à 210°.

» 2. *Isobutylisoindolone* :



— Cristaux fondant à 180°.

» 3. *Isoamylisoindolone* :



— Cristaux fondant à 115°.

» Tous ces corps sont presque insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques usuels, surtout l'acide acétique cristallisable.

» On peut pourtant se demander si les corps que je considère comme isoindolones ne sont pas en réalité des nitriles-cétones  $\left( \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO} - \text{R} \end{array} \right)$

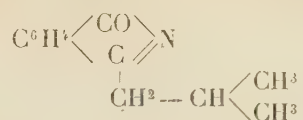
et si l'isoindolinone  $\left\{ \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{C} \\ \text{OH} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{NC}^6\text{H}^5 \right\}$  ne serait pas plutôt une phé-

nylamide-cétone  $\left( \text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CONHC}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right)$ . Il me serait difficile d'admettre les secondes formules pour les raisons suivantes :

» 1° Les corps  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{C} \\ \text{R} \end{array} \text{N}$  ne m'ont donné ni semicarbazone, ni phénylhydrazone, ni de réactions colorées des cétones;

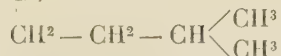


» 2° Le sodium n'a pas réduit la solution alcoolique du corps

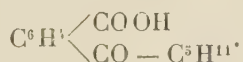


et le zinc n'a pas réduit non plus la solution acétique du corps  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{N}$ .  
 $\text{C}^2\text{H}^5$

» 3° En faisant bouillir le corps  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{N}$  avec une solution



concentrée de potasse dans l'alcool, je n'ai pas constaté la formation de l'acide



» 4° On sait que les nitriles fondent ordinairement plus bas que les acides correspondants. En suivant cette règle, un nitrile comme  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$  devait fondre plus bas que l'acide  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO OH} \\ \diagdown \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ . Or il n'en est pas ainsi. Cet acide préparé par MM. Gabriel et Michael <sup>(1)</sup> fond en effet vers 91°, tandis que le corps que j'ai obtenu fond vers 210°. J'ai préparé d'ailleurs également cet acide par une méthode différente en chauffant pendant quelques heures au bain-marie le corps en question avec l'acide chlorhydrique concentré. Mais cette réaction ne prouve nullement qu'il s'agisse d'un nitrile, parce qu'elle peut être aussi bien expliquée par une formule d'isoindolone.

» Quant à l'isoindolinone  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ , je l'admets comme telle,

et non pas comme une phénylamidocétone, parce qu'elle ne m'a donné ni phénylhydrazone, ni semicarbazone, ni de réactions colorées des cétones. En outre, le bromure d'acétyle réagit sur elle en donnant un corps dans lequel un — OH est remplacé par un Br. Ce remplacement ne s'explique guère avec la formule phénylamidocétone, tandis qu'il est facilement explicable, si l'on admet la formule d'une isoindolinone qui, sous l'influence du bromure d'acétyle, subit une déshydratation avec addition subséquente d'acidebromhydrique. »

(1) *Berichte*, t. XI, p. 1014.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les hydrates d'alcool méthylique et d'acétone.*

Note de E. VARENNE et L. GODEFROY, présentée par M. Troost.

« Nous avons appliqué à l'étude des hydrates d'alcool méthylique et d'acétone la méthode du *chronostillscope* L. Varenne qui nous a déjà permis d'obtenir les hydrates d'alcool éthylique (*Comptes rendus*, 7 décembre 1903 et 11 janvier 1904). »

» *Hydrates d'alcool méthylique.* — On a opéré sur les mélanges successifs de 95 d'alcool pour 5 d'eau, 90 d'alcool pour 10 d'eau, etc. La température était constante de 12°. Le tube capillaire avait une longueur de 100<sup>mm</sup> et un diamètre de 0<sup>mm</sup>, 64. Nous avons ainsi établi vingt et une constantes avec lesquelles nous avons construit une courbe dans laquelle les temps écoulés sont pris pour ordonnées et les richesses en alcool pour abscisses.

» Cette courbe représente nettement les variations de T et, par conséquent, celles de sa fonction inverse K (coefficient de dépense), laquelle est caractéristique de chaque mélange. Elle présente un profil absolument analogue à celui de l'alcool éthylique, mais les variations des ordonnées sont beaucoup plus importantes puisqu'elles vont de 259 à 785 unités au lieu de 228 à 502.

» Les hydrates d'alcool méthylique sont au nombre de six. Le plus important situé au sommet de la courbe (abscisse 40) correspond presque rigoureusement à l'hydrate  $\text{CH}^3\text{OH} + 3\text{H}^2\text{O}$ , c'est l'analogue de l'hydrate éthylique déjà signalé.

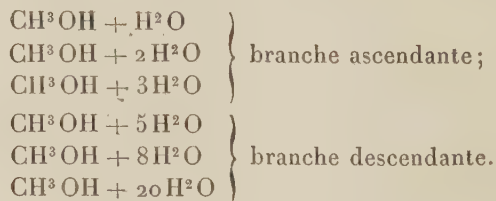
» Un second est situé au voisinage de l'abscisse 70 et représente exactement l'hydrate  $\text{CH}^3\text{OH} + \text{H}^2\text{O}$ . Un troisième se trouve sur l'abscisse 50 et répond à la formule  $\text{CH}^3\text{OH} + 2\text{H}^2\text{O}$ .

» La partie descendante de la courbe devient presque régulière, mais présente cependant à l'abscisse 30 l'hydrate  $\text{CH}^3\text{OH} + 5\text{H}^2\text{O}$ ; à l'abscisse 20, l'hydrate



et à l'abscisse 10, l'hydrate  $\text{CH}^3\text{OH} + 20\text{H}^2\text{O}$ .

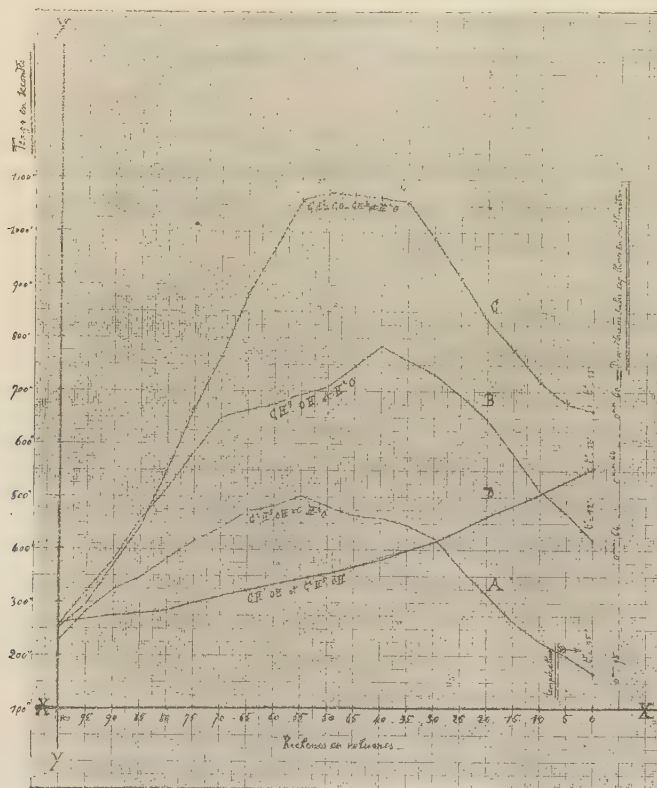
» *En résumé* on obtient donc avec l'alcool méthylique les six hydrates suivants :



» *Hydrates d'acétone.* — Nous avons appliqué la même méthode que pour les alcools éthylique et méthylique.

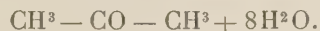
» La courbe construite à l'aide de 21 constantes (comme les précédentes) est caractéristique et diffère assez des courbes analogues concernant les alcools éthylique et méthylique.

» La courbe acétone + eau s'élève rapidement et presque en ligne droite jusqu'à l'ordonnée 1060, et qui semble indiquer que jusqu'à ce point il n'existe pas de combinaisons définies. A partir de l'ordonnée 1060 jusqu'à l'ordonnée 1058, elle forme un plateau assez étendu. Ce plateau présente un point culminant à l'abscisse 50, lequel correspond exactement à l'hydrate d'acétone  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .



» L'origine du plateau (abscisse 55) représente l'hydrate  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

» La fin du plateau (abscisse 35) répond exactement à l'hydrate



» A partir de ce point, la courbe redescend rapidement, presque en ligne droite et se termine par une partie curviligne presque horizontale. Vers cette partie doivent exister quelques hydrates peu stables renfermant un grand nombre de molécules d'eau (environ 34).



» L'acétone donne donc avec l'eau au moins trois hydrates définis :



et probablement :



» Ajoutons enfin que les mélanges d'alcool éthylique et d'alcool méthylique ne semblent pas donner de *combinaison*.

» Les courbes ci-dessus résument ces observations. »

ZOOLOGIE. — *Sur la perception des radiations lumineuses chez les Papillons nocturnes et l'emploi des lampes-pièges*. Note de M. **JOSEPH PERRAUD**, présentée par M. Alfred Giard.

« La lumière exerce sur beaucoup d'animaux une attraction remarquable et, de tout temps, semble-t-il, on a su utiliser cette propriété pour capturer certains insectes nuisibles. Mais, jusqu'à ce jour, aucun auteur ne s'est préoccupé de déterminer, par des expériences comparatives, les conditions les plus favorables pour l'emploi des pièges lumineux : nous allons exposer les résultats des recherches que nous avons faites dans ce but.

» On peut admettre, *a priori*, que certains animaux, très éloignés de nous par leur constitution, ne voient pas les rayons du spectre que nous percevons et en voient d'autres que nous ne percevons pas. On peut supposer aussi que tous les rayons du spectre n'impressionnent pas de la même façon l'œil de tous les animaux.

» La solution de ces questions présente un grand intérêt tant au point de vue des conséquences pratiques qu'à celui de la philosophie générale.

» Paul Bert a le premier démontré que certains Crustacés, les *Daphnia pulex*, savaient apprécier les différences d'éclairage et distinguer les couleurs. Les recherches de Raphaël Dubois, de Lubbock, de Graber, d'Exner ne laissent aucun doute sur l'existence d'un sens chromatique chez les Invertébrés. Nous avons constaté le fait pour plusieurs Lépidoptères nocturnes : Pyrale de la Vigne (*Tortrix pilleriana*), Cochyliis (*Tortrix ambiguella*), Pyrale du Pommier (*Carpocapsa pomonella*).

» En faisant tomber les rayons du spectre dans une chambre obscure où sont

enfermés des papillons de Pyrales ou de Cochylis, on observe un groupement curieux de ces insectes : la majorité se trouve dans le jaune, le vert, l'orangé, une assez grande quantité dans le rouge, un petit nombre dans le bleu et quelques-uns seulement dans le violet.

» En remplaçant les radiations spectrales par autant de lumières, représentant les mêmes couleurs et de la valeur initiale d'une bougie, nous avons constaté une distribution semblable dans le déplacement des papillons. En ajoutant à la série une lumière blanche, de source identique, et en adaptant un piège à chacun des foyers, la capture des insectes s'est opérée dans les proportions indiquées ci-après :

Lumière blanche.....	33,3	pour 100.
» jaune.....	21,3	»
» verte.....	13,8	»
» orangée.....	13	»
» rouge.....	11,5	»
» bleue.....	4,9	»
» violette.....	2,2	»

» L'expérience, répétée plusieurs fois dans les vignes, nous a donné des résultats absolument comparables.

» La puissance captivante de la lumière vis-à-vis des papillons nocturnes, sur une surface donnée, n'est pas proportionnelle à son intensité comme l'indiquent les chiffres suivants fournis par douze chasses :

Intensité des lampes-pièges.	Nombre de papillons capturés (moyenne par nuit).	
	Lampes avec manchon.	Lampes sans manchon.
1 bougie décimale.....	569	411
4 » » .....	518	390
7 » » .....	545	409

» Le rayon d'attraction d'un foyer n'est pas davantage en rapport avec son intensité lumineuse : de 12<sup>m</sup> à 14<sup>m</sup> pour une lampe d'une bougie, on peut le fixer de 16<sup>m</sup> à 18<sup>m</sup> pour une lampe de sept bougies.

» Ces constatations peuvent paraître paradoxales; elles trouvent leur raison dans les aptitudes de ces papillons dont le vol est très court et l'organe visuel incapable de percevoir à de grandes distances.

» Ces mêmes insectes paraissent s'accommoder mieux d'une lumière diffuse que d'une lumière éclatante; nos prises, relatées dans le Tableau ci-dessus, ont été, en effet, plus abondantes avec des lampes munies de manchons diffuseurs.

» La hauteur des lampes-pièges au-dessus du sol n'est pas indifférente; elles devront être placées dans la zone où les papillons évoluent habituellement : pour la Pyrale de la Vigne et la Cochylis, de 40<sup>cm</sup> à 50<sup>cm</sup> dans les vignes basses sans support et, dans les

autres, à un niveau juste suffisant pour que les pampres n'emprisonnent pas trop les rayons lumineux; pour la Pyrale du Pommier, à la hauteur des arbres.

» Les observations rapportées précédemment nous autorisent à formuler les conclusions suivantes :

» Les Lépidoptères nocturnes soumis à cette étude perçoivent les diverses radiations lumineuses du spectre et sont par elles différemment impressionnés. La lumière blanche est celle qui exerce la plus grande attraction sur ces papillons.

» La lumière diffuse est plus captivante que la lumière vive. Il y a donc avantage, pour l'emploi des lampes-pièges, à diminuer l'éclat intrinsèque de la durée lumineuse et, pour lui conserver la même intensité totale, à augmenter la surface éclairante en utilisant les diffuseurs. On captera, au moyen d'un écran blanc, disposé en manchon, le flux de lumière le plus grand possible. Le pouvoir éclairant sera diminué par l'absorption, mais certains rayons émis au-dessus du plan horizontal seront ramenés dans cette direction à leur sortie de l'écran diffusant et pourront avoir un effet utile alors que, dispersés, ils n'auraient pu être aperçus par l'insecte qui évolue près du sol.

» La chasse aux papillons la plus efficace est obtenue avec des lampes-pièges dont l'intensité lumineuse est d'une bougie décimale, munies de manchons diffuseurs et placées à 25<sup>m</sup> environ les unes des autres. »

#### ZOOLOGIE. — *Sur le pédoncule de quelques Vorticelles.*

Note de M. EMMANUEL FAURÉ, présentée par M. Edmond Perrier.

« La structure du pédoncule des *Vorticellidæ* est bien connue, surtout depuis le travail de Gesa Entz sur le système contractile des *Vorticelles*; mais, en reprenant cette étude à l'aide de colorations précises, j'ai pu faire quelques observations nouvelles; je vais décrire le pédoncule de la *Vorticella convallaria* L. que j'ai particulièrement étudiée.

» *Constitution.* — Le pédoncule de la *Vorticella convallaria* se compose de deux parties : une interne *contractile*, une externe *élastique*.

» La partie contractile constitue le *cordon central* du pédoncule. Ce cordon comprend : le *spasmonème*, le *cordon plasmatique* et une gaine enveloppante.

» Le spasmonème est la partie active du système : c'est une fibre contractile formée par la réunion des myonèmes de la *Vorticelle*, qui sont bien, suivant l'expression de M. Fabre-Domergue, du « *hyaloplasma* longitudinalement condensé ».



» Ces myonèmes convergent vers la base du corps de la *Vorticelle*; ils s'épaississent alors, et se relient à l'ectoplasma de l'infusoire par de forts tractus hyaloplasmiques; puis ils se réunissent en un faisceau tubulaire qui est le *spasmonème*. Celui-ci plonge dans le pédoncule en décrivant une hélice très allongée.

» Le spasmonème se colore très peu pendant la vie : le bleu de Nil et le Brilliantkresylblau le colorent en lilas clair, les parties *contractées* étant plus fortement teintées en *violet* (réaction acide). Après fixation il se colore fortement par un grand nombre de colorants. Aucune de ces méthodes ne laisse voir clairement la structure de cet organe. Un heureux hasard de préparation m'a montré, sur un spasmonème traité par l'hématoxyline au fer, la *décomposition discoïde*, affirmant ainsi une structure entrevue par Ed. Everts chez la *V. nebulifera* (1870). D'après cette préparation, le spasmonème est constitué par un sarcolemme contenant une pile de disques alternativement minces et épais; le sarcolemme présente un léger étranglement au niveau de chaque disque mince, indiquant peut-être que ceux-ci servent à relier les fibrilles du spasmonème; l'homologie avec un faisceau musculaire strié serait complète en ce cas.

» Le *cordon plasmatique* est constitué par une file de granulations mesurant  $0^{\mu},3$ , reliées sans doute par un fin réseau hyaloplasmique. Il décrit une hélice parallèle à celle du spasmonème. Les colorants vitaux ont sur cet élément une action à peu près nulle. Après fixation par la chaleur et coloration par le vert malachite, il se colore plus fortement que le spasmonème, apparaissant ainsi d'une façon très évidente.

» La gaine du cordon central n'est autre chose que le tégument de la *Vorticelle*, c'est-à-dire son ectoplasma transformé en un long tube; sa partie supérieure, région de transition, est encore striée transversalement comme le tégument et se teinte aussi par les colorants du protoplasma. Le Brilliantkresylblau et le bleu de Nil font apparaître à la surface interne de la gaine des granulations particulières qui se colorent en bleu vif. Elles sont très nombreuses et de petite taille ( $\pm 0^{\mu},3$ ) dans la région supérieure du cordon central, plus espacées et plus grosses ( $\pm 1^{\mu}$ ) sur toute la longueur de celui-ci. Le rouge neutre les colore facilement, bien qu'elles ne soient pas réellement neutrophiles, car le triacide d'Erlich est sans action sur elles. J'ajouterai que le cytoplasma de la *Vorticelle* contient de nombreuses granulations ayant les mêmes relations colorantes.

» Le cordon central se plasmolyse facilement; traité par une solution de NaCl, la gaine s'aplatit contre le spasmonème. Il est baigné par un liquide homogène à réaction alcaline.

» La partie élastique du pédoncule est la paroi ou gaine externe de celui-ci. Cette gaine se distingue du reste de la *Vorticelle* par sa colorabilité; le Brilliantkresylblau et le bleu de Nil colorent l'ectoplasma et le cordon central et non la gaine élastique; le rouge Congo, au contraire, est sans action sur l'infusoire à l'état vivant et colore manifestement cette gaine.

» La colorabilité de la gaine élastique ne varie pas après la mort ou la fixation. Tout ceci montre qu'elle est bien distincte de l'ectoplasma de la *Vorticelle*, qu'elle ne vit pas et n'est sans doute qu'un produit d'élaboration. Il y aurait lieu dans ce cas d'homologuer le cordon central à la partie inférieure du corps d'une *Cothurnia*, considéra-

blement amincie pendant l'extension, et la gaine externe à la coque protectrice de ces infusoires.

» Chez la *V. microstoma*, qui supporte très bien le rouge Congo, on peut constater sur les parties du pédoncule qui ont crû dans une solution de ce colorant que la gaine externe est très fortement teintée et ne possède plus aucune élasticité. Une de ces *Vorticelles*, qui ayant abandonné son premier pédoncule en a produit un second, petit, rigide et fortement coloré, devrait être rangée, par un observateur non prévenu, dans le genre *Rhabdostyla*.

» La gaine élastique est formée de deux parties : une mince membrane interne, difficile à mettre en évidence, qui se colore bien par le rouge Congo, et une membrane externe, plus épaisse, plus résistante et moins colorable; sa structure n'est pas homogène; le rouge Congo fait apparaître une bande épaissie et plus fortement teintée qui décrit une hélice allongée autour de la gaine élastique sur toute la hauteur du pédoncule; la ressemblance de cette différenciation avec un ressort à boudin, dont elle joue effectivement le rôle, frappe au premier abord. La largeur de ce ressort varie, selon les espèces, de 0<sup>u</sup>,8 à 2<sup>u</sup>, la longueur des spires varie de 25<sup>u</sup> à 50<sup>u</sup>, la colorabilité est variable selon les espèces et les variétés. Cette bande hélicoïdale est dextre chez *V. convallaria*, *putrina* et *microstoma*; sénestre chez *V. nebulifera*. Enfin, ce ressort est longitudinalement strié chez les *V. convallaria* et *nebulifera*.

» *Fonctionnement*. — Le fonctionnement mécanique semble être celui-ci : sous l'influence d'une excitation, les fibrilles de la *Vorticelle* se contractent; mais la contraction est plus forte sur l'une des faces du spasmonème, ce qui tend à enrouler cet élément sur lui-même en accentuant sa disposition hélicoïdale; il entraîne dans ce mouvement la gaine élastique dont il bande le ressort; lorsque la contraction cesse, celui-ci se détend et suffit à ramener le pédoncule à la station rectiligne.

» Au point de vue physiologique, le fonctionnement de toutes les parties du cordon central est encore fort obscur; peut-être le cordon plasmatique joue-t-il un rôle dans la contraction inégale du spasmonème. »

PALÉONTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'un nouveau genre américain (Abronia) dans la flore tertiaire d'Europe*. Note de M. L. LAURENT, présentée par M. Zeiller.

« Les fruits, relativement rares dans les couches géologiques, possèdent des caractères taxonomiques incontestables, et leur détermination est d'une exactitude incomparablement plus grande que celle basée uniquement sur les feuilles. Cette détermination, d'autant plus précise que les empreintes sont plus nombreuses et d'une conservation irréprochable, ne

laisse que bien peu de place au doute, et celui-ci est en pareil cas une raison suffisante pour faire suspecter la justesse de l'interprétation.

» Notre attention fut attirée, en étudiant les empreintes des Cinérites du Cantal (Mougudo, Saint-Vincent, la Sabie), sur un fruit ailé connu depuis longtemps et déjà signalé dans un grand nombre de flores fossiles sous le nom de *Zygophyllum* (*Ulmus*, Ung.) *Bronnii*, Sap. L'étude minutieuse de nombreux échantillons et les opinions contradictoires des auteurs qui l'avaient signalé nous avaient amené à penser, ou que cette espèce tertiaire avait disparu sans laisser de descendants directs dans la nature actuelle, ou que les interprétations qu'on en avait données ne correspondaient pas à la réalité.

» D'abord rapporté au genre *Ulmus* par Unger <sup>(1)</sup>, ce fruit fut admis comme tel notamment par Sismonda, Ettingshausen, Gaudin, et tout d'abord par Schimper <sup>(2)</sup> avec beaucoup de doute; plus tard celui-ci se rangea à l'opinion émise par de Saporta, qui le rapporta au genre *Zygophyllum* <sup>(3)</sup>. Dans ses *Dernières Adjonctions à la Flore fossile d'Aix-en-Provence*, cet auteur fait une critique magistrale de ces prétendues samares d'*Ulmus* et considère ce fruit comme *analogue*, par la structure et la nervation (dont il ne donne du reste aucune analyse), à ceux de divers *Zygophyllum* asiatiques et des *Ræperd* d'Australie. Ses descriptions tendent, en fait, bien plus à l'éloigner des *Ulmus* qu'à consolider l'attribution aux Zygophyllacées.

» Schenk, d'autre part, n'adoptant l'interprétation ni d'Unger ni de Saporta, mais sans émettre d'avis ferme à leur sujet, doute qu'il faille rapporter ces empreintes soit aux *Ulmus*, soit aux Zygophyllacées, et n'admet pas que l'existence de cette dernière famille pendant la période tertiaire en Europe puisse être établie avec certitude par ces fruits.

» Grâce aux nombreux échantillons des collections du Muséum de Paris mis très obligeamment à notre disposition par M. le Professeur Bureau, nous avons pu examiner ces fossiles sur toutes leurs faces. Certains blocs en montrent la coupe, d'autres permettent d'étudier la nervation dans tous ses détails. Nous n'en donnerons pas une description détaillée, qui trouvera sa place dans un prochain travail; nous analyserons seulement les caractères essentiels destinés à établir sur des bases solides les véritables rapports de ce fruit avec ceux de la nature actuelle.

» Le fossile possède une *loge séminale centrale et unique*, le long de laquelle sont fixées quatre expansions aliformes, ovales légèrement allongées à la base, rigides et

(1) UNGER, *Chloris protogæa*, Pl. XXVI, fig. 2, 3.

(2) SCHIMPER, *Traité de Paléontologie végétale*, t. II, p. 719; t. III, p. 298.

(3) DE SAPORTA, *Bull. Soc. Géol. de France*, 3<sup>e</sup> série, t. I, 1873, p. 212.



sillonnées par un réseau veineux saillant, qui a laissé dans la roche une forte empreinte en creux. Ce réseau veineux très caractéristique, formé de mailles allongées dans le sens transversal, *passé sur la loge sans interruption* en formant un *lacis de mailles polygonales en forme d'alvéoles* comme on peut aisément s'en convaincre sur une contre-empreinte.

» Il suit de là que :

» 1° La présence d'un nombre d'ailes supérieur à deux exclut l'hypothèse d'un *Ulmus*.

» 2° L'existence d'une seule graine centrale ne permet pas d'admettre un fruit capsulaire à plusieurs loges.

» 3° L'étude du réseau veineux passant sans interruption d'une aile à l'autre exclut toute possibilité de séparation de ces ailes suivant une ligne suturale médiane.

» Ces deux derniers caractères, d'une netteté absolue, suffisent à écarter l'hypothèse d'une Zygothyllacée qu'il fallait comparer soit à un *Ræpera* australien (rapprochement qui, en écartant même toute idée *a priori* sur la présence de formes australiennes dans le Pliocène d'Europe, aurait exigé une confirmation formelle), soit au *Zygothyllum atriplicoides*, C.-A. Mey., dont le nombre multiple des loges était en contradiction avec ce que de Saporta avait dit (*Flore d'Armissan*, p. 262) : « Fruit à nucule centrale, » distincte surtout par une coloration plus intense ».

» 4° Si l'on avait affaire à un fruit capsulaire déhiscent, on ne devrait rencontrer que très rarement des fruits entiers ayant résisté aux compressions et conservés dans toute leur intégrité; et cela d'autant plus que la majorité des exemplaires examinés étaient parvenus à l'état adulte. Ce qui aurait dû être la règle n'est donc qu'une très rare exception, comme Schimper le dit lui-même, et l'on peut affirmer que les demi-fruits ne sont que le résultat d'une fossilisation exceptionnelle, ou d'une cassure malheureuse. Tout porte à croire que la ligne suturale indiquée par de Saporta n'est autre chose que la trace d'une aile engagée dans la roche, comme on peut aisément s'en convaincre par l'examen des fossiles et des moulages obtenus au moyen de fruits ailés actuels.

» Parmi les nombreux genres qui possèdent des fruits munis d'ailes, il y en a très peu qu'on puisse comparer au fossile du Cantal. Le nombre des carpelles, des ailes, la consistance, la nervation, la déhiscence du fruit, éloignent la plupart. Deux sont à retenir, le genre *Pentace*, Tiliacée tropicale, et le genre *Abronia*, plante herbacée américaine appartenant aux Nyctaginées.

» Les fruits du premier s'éloignent du fossile : 1° par la forme générale du réseau veineux; 2° par l'absence du réseau veineux central alvéolaire. Le second (*A. Crux-Maltae*, Kellog., *A. cycloptera*, A. Gray, type *micrantha*, Torr., des montagnes de Wyoming) possède des fruits identiques au fossile. Ils ont en commun *l'indéhiscence, la forme générale, le nombre des ailes, la consistance, le réseau veineux et le passage de ce dernier sur la loge centrale où il dessine les mêmes mailles polygonales*. La présence d'une cuti-

cule parcheminée chez certaines variétés explique, suivant qu'elle a été ou non conservée par la fossilisation, les aspects divers de certaines empreintes.

» Les détails et la physionomie générale concordent à tel point qu'il n'est plus nécessaire d'une interprétation quelconque des faits : ceux-ci parlent d'eux-mêmes, et l'identité est manifeste.

» Ce genre, type archaïque, mais bien fixé depuis l'époque oligocène, est de nos jours relégué dans les régions occidentales de l'Amérique du Nord. C'est donc un nouveau type de ces régions qui vient prendre place à côté de cet élément californien dont les représentants actuels (*Taxodium*, *Sequoia*) étaient si abondamment répandus dans les forêts tertiaires d'Europe. »

GÉOLOGIE. — *Sur la source sulfureuse de Matsesta (Transcaucasie) et la relation des cavernes avec les sources thermo-minérales.* Note de M. E.-A. MARTEL, transmise par M. Albert Gaudry.

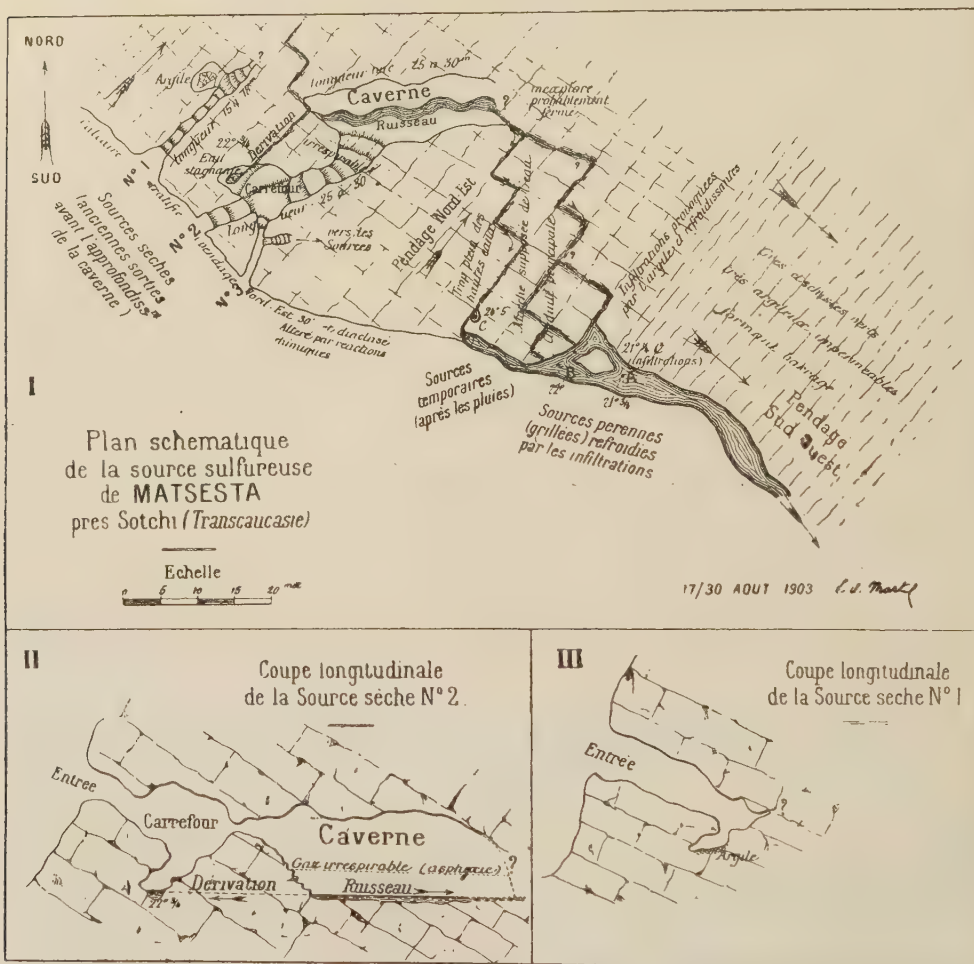
« La relation accidentelle des cavernes avec les filons métallifères a été constatée plus fréquemment que leur rapport direct avec les sources thermo-minérales, qui est un fait jusqu'à présent limité à quelques exemples : Aix-les-Bains, source Saint-Paul; Pfäfers, Suisse; Monsu-mano, Toscane; Kraus-grotte de Gams, Styrie; Proval de Piatigorsk, Caucase.

» Or, l'un des sujets d'études de ma récente mission au Caucase occidental pour le gouvernement russe a été, près de Sotchi (littoral de la mer Noire), la source sulfatée calcique et chlorurée sodique de *Matsesta*; jusqu'à ces dernières années elle n'était connue et employée (pour les rhumatismes et les maladies de peau) que par de rares indigènes mingréliens et imérétiens. Son captage et son utilisation font partie du grand programme de mise en valeur de la côte, qu'exécute le Ministre de l'Agriculture de Russie, M. Yermoloff.

» Les émergences de cette source sont précisément en rapport direct avec deux cavernes voisines, qui ont été ses anciennes issues, et qu'on nomme d'ailleurs les *sources sèches*.

» C'est une diminution de débit, ou un abaissement de niveau, ou encore la perforation naturelle d'une nouvelle conduite qui a créé les trois sorties d'eau actuelles, A, B, C. (Voir les figures.)

» L'émergence se produit en un point de dislocation tectonique, qui a fait basculer ou glisser des grès et schistes argileux imperméables tertiaires (à pendage sud-est), sur des calcaires du crétacé supérieur très stratifiés et diaclasés, inclinés au nord-est. Ces roches sont très altérées par les actions chimiques. La teneur minérale de la source, révélée par ses abondantes efflorescences et émanations, est en effet très considérable, surtout en chlorures de sodium et de calcium, et en hydrogène sulfuré. Les



diverses analyses faites depuis 1897 sont trop peu concordantes pour donner ici des chiffres, mais comparent l'eau de Matsesta à la Kaiser-Brunnen d'Aix-la-Chapelle et à Barèges.

» Elle est moins chaude cependant et seulement à 21°-25°C., les émergences d'aval (A et B) se trouvant refroidies par les infiltrations superficielles que le ruissellement provoque au contact des grès et schistes argileux.

» Les deux sources sèches sont dans des diaclases aisément pénétrables : la première



est obstruée, à moins de 20<sup>m</sup> de l'orifice, par les revêtements calcaïques altérés. La deuxième dépasse 80<sup>m</sup> de développement total et aboutit à une ample cavité d'au moins 30<sup>m</sup> de longueur sur 8<sup>m</sup> à 10<sup>m</sup> de largeur et de hauteur, où *l'on voit couler* le ruisseau souterrain qui alimente les émergences; assurément le vrai griffon de l'eau minérale est plus bas et peut remonter, sauf anomalie géothermique, de 300<sup>m</sup> de profondeur, puisque la température moyenne annuelle de la localité (altitude 20<sup>m</sup>) est d'environ 14°. Mais le fait du creusement (ou tout au moins de l'utilisation) d'une grotte du calcaire par une source thermo-minérale est ici formel; intéressant surtout parce qu'il facilitera singulièrement le captage projeté, au prix de certaines précautions cependant, car l'hydrogène sulfuré s'accumule, dans la partie inférieure de la caverne, avec une abondance très dangereuse; en voulant prendre la température du ruisseau souterrain, je suis tombé évanoui dans le gaz délétère, avec un commencement d'asphyxie qui eût été fatal si l'on ne m'avait immédiatement secouru, grâce aux dispositions spéciales prises par M. Yermoloff, qui dirigeait personnellement la recherche.

» Le fort débit de la source, provisoirement évalué à au moins 750000<sup>l</sup> par jour (plus de 500<sup>l</sup> par minute) assurera le fonctionnement d'une grande station thérapeutique, précieux élément de prospérité future pour la région de Sotchi.

» L'origine première des eaux de Matsesta n'est sans doute pas très lointaine (car elles augmentent après les grandes chutes de pluies régionales); elle doit être dans les infiltrations pluviales et neigeuses des formations jurassiques de la chaîne principale du Caucase à 20<sup>km</sup> à 30<sup>km</sup> au nord-est (1800<sup>m</sup> et 2200<sup>m</sup> aux monts Jégoch et Tschoura). Sa teneur minérale semble indiquer la présence en profondeur et la décomposition soit d'amas de gypse, qu'on n'a pas encore rencontrés à la surface, soit de pyrites dont quelques échantillons ont été recueillis dans la contrée. La mer n'est qu'à 4<sup>km</sup> de distance. Mais je développerai ailleurs les hypothèses relatives à ce sujet. »

GÉOLOGIE. — *Histologie et bactériologie des boues extraites à 10<sup>m</sup> de profondeur d'un puits funéraire gallo-romain à la Nécropole du Bernard (Vendée).*

Note de M. MARCEL BAUDOUIN, présentée par M. Bouchard.

« Au mois d'août 1903, nous avons découvert, mon collaborateur M. G. Lacouloumère et moi, dans la Nécropole gallo-romaine à puits funéraires de Trousepoil, au Bernard (Vendée), connue depuis 1859, une nouvelle sépulture en forme de puits, que nous avons explorée en tenant compte des plus récentes méthodes scientifiques, à tous les points de vue (géologie, zoologie, botanique, histologie, bactériologie, chimie, etc.).

» La fouille, méthodiquement exécutée, de ce trente-deuxième puits, a

permis de juger définitivement la question archéologique : il s'agit indiscutablement d'une sépulture à incinération, d'un mode très particulier, qui permet de dire qu'actuellement la Nécropole vendéenne est unique au monde par son importance et son intérêt technique.

» Ce puits, creusé en canon de fusil, mesure 10<sup>m</sup>,40 de profondeur, dont 9<sup>m</sup> environ en pleins schistes, friables et feuilletés, du terrain ancien, à strates horizontales. Il était intact dans toute sa hauteur et remonte au moins au II<sup>e</sup> siècle après J.-C., en raison du mobilier funéraire trouvé.

» C'est à partir de 3<sup>m</sup>,50 du sol seulement que la terre calcinée, comblant les interstices laissés entre les objets divers disposés par séries dans ce puits, a été trouvée convertie en boue artificielle par la présence d'une notable quantité d'eau infiltrée et venue soit de la surface du sol, soit plutôt latéralement par les strates des schistes.

» Nous avons en particulier recueilli, d'une façon absolument aseptique, un peu de cette boue à 10<sup>m</sup>,10 de profondeur, à l'endroit où se trouvaient les principaux squelettes d'animaux domestiques jetés en chair dans la sépulture et les urnes funéraires.

» Cette boue a été en 1904, à Paris, examinée histologiquement et bactériologiquement, et voici les résultats tout à fait imprévus et nouveaux de ces observations successives :

» 1<sup>o</sup> *Histologie*. — J'ai fait moi-même l'examen histologique, et j'ai constaté que cette boue, qui ne renfermait pas la moindre trace de diatomées, n'était nullement comparable à la boue naturelle des marécages voisins (marais de la Vendée). Elle résultait simplement d'un mélange d'eau et de terreau, c'est-à-dire de sable siliceux, contenant une notable quantité de débris végétaux, facilement reconnaissables. J'ai de plus remarqué dans cette boue la présence de cuticules et de spicules animales, qui ne peuvent provenir que d'Acariens parasites, malheureusement indéterminables en raison de la petitesse des débris (ces Acariens occupaient sans doute la toison des animaux domestiques jetés en chair dans le puits).

» Calcinée, cette boue a laissé un abondant résidu de silice, la partie végétale n'étant pas chimiquement abondante.

» 2<sup>o</sup> *Bactériologie*. — Cet examen a été fait, avec beaucoup de soin, par M. G. Lièvre, interne à l'hôpital de Nanterre.

» Avec une parcelle, prise dans les conditions voulues au milieu d'un gros bloc conservé en vase clos, on a d'abord fait des cultures en séries sur bouillon, sur gélatine, sur gélose et sur pommes de terre; puis toutes les cultures ont été examinées au microscope, après coloration par les méthodes ordinaires, et plus spécialement au bleu de Kühne. Ce premier examen a permis de constater l'existence d'une quantité considérable de microbes, impossibles à identifier. On a procédé alors à des ensemencements successifs sur les mêmes milieux. Quoique, pour obtenir des résultats absolument définitifs, il aurait fallu faire des inoculations successives à des animaux (ce qui n'a pas été possible encore), nous pouvons dire que la grande majorité des

microbes est constituée par des coli-bacilles, parfaitement déterminés, grâce à des expériences de contrôle. A côté de ces coli, il y a de nombreuses chaînettes de streptocoques et de staphylocoques. On a vu, en outre, des diplocoques et des tétragènes. Enfin, la boue contient certainement des anaérobies.

» Que conclure de là? Certainement que l'on n'est pas en présence d'une terre ordinaire, mélangée avec de l'eau, car la boue a été recueillie à 10<sup>m</sup> de profondeur; on sait, en effet, que les microbes disparaissent d'habitude vers 2<sup>m</sup> de profondeur. On peut alors émettre deux hypothèses :

» 1<sup>o</sup> L'eau, qui a pénétré dans le puits, n'a pas été filtrée, soit par les couches sous-jacentes, soit par les schistes;

» 2<sup>o</sup> La conservation des microbes, à l'état de vie ralentie, depuis l'époque de l'enfouissement des cadavres d'animaux, jetés en chair, avec les cendres humaines.

» La première hypothèse doit être écartée, à mon avis, en raison des conditions géologiques. Dans ce cas, la seconde seule demeure admissible et les microbes ne peuvent provenir que des cadavres de chèvres et de chiens et d'une tête de *Bos brachyceros* placée, en chair également, dans la sépulture. Ils ont été conservés là, en vase clos, pendant près de 18 siècles.

» Je me permets d'attirer l'attention de l'Académie sur ces faits, qui montrent l'intérêt scientifique de la nécropole dont j'ai entrepris l'exploration méthodique comme chargé de mission du Ministère de l'Instruction publique avec M. G. Lacouloumère. Il serait à souhaiter que nous puissions trouver le moyen de continuer les étés prochains ces recherches qui ont donné lieu d'ailleurs à d'autres découvertes d'ordre archéologique; par exemple, celle d'ossements gravés de l'époque gallo-romaine. »

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Influence de l'acidité sur les enzymes.*

Note de M. P. PETIT.

« On admet généralement que l'orge renferme un enzyme capable de saccharifier mais non de liquéfier l'empois d'amidon et que l'action liquéfiante ne se développe que par la germination. Nous avons constaté qu'une simple variation d'acidité pouvait produire le même effet.

» Nous préparons des infusions de farine d'orge avec les liquides suivants : eau distillée, solutions à 0,2, à 0,49 et 0,98 acide lactique par litre et, après même durée de



contact en présence de toluène, on essaye l'action des liquides filtrés sur un même empois d'amidon. L'eau distillée donne une solution qui saccharifie, mais sans liquéfier; les solutions à 0,2 et 0,49 acide lactique liquéfient et saccharifient, enfin le liquide à 0,98 acide lactique ne liquéfie pas et donne une saccharification bien plus faible que l'eau distillée.

» Les doses d'acide produisant l'action liquéfiante varient d'ailleurs suivant l'orge employée.

» D'autre part, on admet aussi en général que les enzymes saccharifiants sont détruits par de faibles traces d'alcali. Les essais suivants semblent au contraire montrer que les enzymes peuvent former avec les alcalis des combinaisons et que celles-ci peuvent être défaites par un acide sans qu'il y ait destruction de l'enzyme. Nous infusions de la farine d'orge, en présence de toluène, par 10 fois son poids de solution à 0,48 par litre NaOH; l'orge brunit; le liquide filtré est louche, visqueux et alcalin; il ne donne pas la réaction de Schönbein et n'agit pas sur l'empois d'amidon; ce liquide est additionné d'acide lactique jusqu'à une acidité de 0,147 par litre en acide sulfurique; un précipité a lieu: le liquide surnageant filtré donne une forte coloration bleue avec la teinture de gaïac et l'eau oxygénée; après ébullition il se produit une coagulation et la coloration n'a plus lieu; le liquide liquéfie rapidement et saccharifie l'empois; nous avons d'ailleurs vérifié qu'une solution d'acide lactique au même titre ne donnait ni liquéfaction, ni saccharification dans les mêmes conditions, soit à froid, soit vers 50°.

» Une infusion d'orge faite avec la soude à 0,240 NaOH par litre est acide à la phénolphthaléine et donne une très faible liquéfaction de l'empois tout en le saccharifiant fortement: une fois additionnée d'acide lactique de façon que l'acidité initiale de 0,039 en acide sulfurique par litre soit portée à 0,137, elle liquéfie très rapidement, et son action saccharifiante est notablement accrue: la même infusion additionnée de soude jusqu'à neutralité ne donne plus du tout de liquéfaction et elle recouvre son pouvoir liquéfiant par addition d'acide.

» Nous croyons pouvoir déduire de ces faits que l'enzyme saccharifiant se trouve dans l'orge à l'état de combinaison dédoublable par les acides, et qu'une variation d'acidité peut donner à cet enzyme le pouvoir liquéfiant indépendamment de toute germination. Nous continuons les recherches au point de vue de la transformation des actions diastasiques et des combinaisons des enzymes. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches chimiques sur l'appareil thyroïdien.*  
Note de MM. JEAN CHENU et ALBERT MOREL, présentée par M. Arm. Gautier.

« Y a-t-il une localisation importante d'iode dans les glandules parathyroïdes externes ?

» *Historique.* — M. Gley, en 1891, a découvert l'importance de ces glandules; les

travaux de Moussu, de Vassale et Generali, de Doyon et Jouty ont établi la physiologie de ces organes, différents du corps thyroïde aux points de vue embryologique, histologique et fonctionnel (leur ablation complète est toujours suivie d'accidents aigus, convulsifs et mortels, tandis que l'ablation du corps thyroïde seul amène des troubles trophiques à marche chronique).

» L'appareil thyroïdien renferme de l'iodothyline qui, dans les cas d'insuffisance, agit sur les troubles trophiques, mais non sur les accidents aigus.

» M. Doyon croit, en raison du faible poids des parathyroïdes comparé à celui du corps thyroïde, que leur puissance d'action qui est énorme doit être due à autre chose qu'à l'iodothyline. Il nous a conseillé de rechercher si l'iode, dont la présence a été signalée dans les parathyroïdes du chien et du lapin par Gley (<sup>1</sup>), est réellement sans rapport avec la fonction de protection contre les accidents aigus convulsifs. Nous avons dosé comparative-ment l'iode dans les parathyroïdes externes et dans le corps thyroïde.

» *Méthode d'expérience.* — On prend sur des chiens, des lapins ou des poulets récemment sacrifiés les glandules parathyroïdes externes bien isolées du tissu voisin; on les sèche sur du papier-filtre et l'on pèse ensemble les deux glandules de chaque animal. On prend les thyroïdes sur les mêmes animaux, au même moment, et l'on prélève sur l'un et l'autre lobe en plein tissu un poids identique à celui des parathyroïdes.

» L'iode est alors dosé en suivant la méthode de Baumann :

» 1° Destruction de la matière organique dans une capsule de nickel après addition d'une quantité de potasse pure toujours la même, puis de nitrate de potasse pur; 2° mise en liberté de l'iode par l'acide sulfurique dilué et le nitrite de soude et dissolution de l'iode dans CS<sup>2</sup> pur; 3° dosage de l'iode par colorimétrie dans 0<sup>cm</sup>3,5 de CS<sup>2</sup> avec une précision de 0<sup>mg</sup>,0025.

» Voici les résultats obtenus :

CHIENS.	Poids.	Poids		Teneur de l'iode en milligrammes.
		du corps thyroïde frais.	des deux parathyroïdes fraîches.	
Épagneul..	13,0 <sup>kg</sup>	1,542 <sup>g</sup>	0,011 <sup>g</sup>	<div> <div>dans 0,011 de parathyroïde</div> <div>dans 0,011 de corps thyroïde</div> </div>
Bâtardé...	9,5	1,760	0,012	<div> <div>dans 0,012 de parathyroïde</div> <div>dans 0,012 de corps thyroïde</div> </div>
Griffon ...	22,0	4,080	0,025	<div> <div>dans 0,025 de parathyroïde</div> <div>dans 0,025 de corps thyroïde</div> </div>
Bâtardé...	28,0	4,366	0,033	<div> <div>dans 0,033 de parathyroïde</div> <div>dans 0,033 de corps thyroïde</div> </div>
Bâtardé...	23,5	4,082	0,032	<div> <div>dans 0,032 de parathyroïde</div> <div>dans 0,032 de corps thyroïde</div> </div>

(<sup>1</sup>) GLEY, *Comptes rendus*, 1900.

		Poids			Teneur de l'iode en milligrammes.
LAPINS.		du corps thyroïde frais.	des deux parathyroïdes fraîches.		
— Age.	Poids.				
14 mois....	<sup>kg</sup> 3,2	<sup>g</sup> 0,258	<sup>g</sup> 0,018	{	dans <sup>g</sup> 0,018 de parathyroïde moins de 0,0025 dans 0,018 de corps thyroïde » 0,0030
10 mois....	2,5	0,176	0,011	{	dans 0,011 de parathyroïde » 0,0025 dans 0,011 de corps thyroïde » 0,0025
14 mois....	3,1	0,205	0,014	{	dans 0,014 de parathyroïde » 0,0025 dans 0,014 de corps thyroïde » 0,0025

		Poids			Teneur de l'iode en milligrammes.
POULETS.		du corps thyroïde frais.	des deux parathyroïdes fraîches.		
— Age.	Poids.				
Coq d'un an ..	2 <sup>kg</sup> , 3	0 <sup>g</sup> , 185	0 <sup>g</sup> , 019	{	dans 0,019 de parathyroïde moins de 0,0025 dans 0,019 de corps thyroïde » 0,0110
Coq d'un an ..	2 <sup>kg</sup> , 6	0 <sup>g</sup> , 216	0 <sup>g</sup> , 026	{	dans 0,026 de parathyroïde » 0,0025 dans 0,026 de corps thyroïde » 0,0140

» La quantité d'iode renfermée dans les deux parathyroïdes externes de nos animaux est donc inférieure à 0<sup>mg</sup>,0025; elle est plus faible que la quantité d'iode renfermée dans le même poids de corps thyroïde.

» *Justification.* — 1° Ce sont bien les glandules parathyroïdes que nous avons étudiées.

» En effet, ces organes ont été pris sous la direction de M. Doyon, et nous nous sommes assurés par une étude histologique que les tissus étudiés étaient bien parathyroïdiens.

» 2° Notre méthode de dosage était suffisamment précise.

» Nous avons effectué de nouveaux dosages par la méthode recommandée par M. Gley comme préférable à celle de Baumann; en voici un exemple :

		Poids			Teneur de l'iode en milligrammes.
		du corps thyroïde frais.	des deux parathyroïdes fraîches.		
	Poids.				
Chien de chasse..	23 <sup>kg</sup> , 5	3 <sup>g</sup> , 506	0 <sup>g</sup> , 023	{	dans 0 <sup>g</sup> , 023 de parathyroïde moins de 0,0025 dans 0 <sup>g</sup> , 023 de thyroïde » 0,0030

» 3° Nous avons pu établir quelle est la véritable teneur en iode des parathyroïdes externes chez le Chien.

» Nous avons groupé les parathyroïdes de onze chiens et nous y avons dosé l'iode ainsi que dans le même poids des thyroïdes des mêmes animaux.



Poids total		Poids total		Teneur de l'iode en milligrammes.
des corps thyroïdes frais.	des parathyroïdes fraîches.	des corps thyroïdes secs.	des parathyroïdes sèches.	
19 <sup>g</sup> ,982	0 <sup>g</sup> ,133	4 <sup>g</sup> ,365	0 <sup>g</sup> ,038	
				Dans 0 <sup>g</sup> ,038 de parathyroïde sèche, soit
				dans 0 <sup>g</sup> ,133 de parathyroïde sèche. } 0,0075
				Dans 0 <sup>g</sup> ,038 de corps thyroïde sec, soit
				dans 0 <sup>g</sup> ,1739 de corps thyroïde frais. } 0,0400
				Dans les réactifs (poids employé au do- sage) moins de } 0,0025

» Donc, 1<sup>g</sup> de parathyroïdes externes contient environ 0<sup>mg</sup>,0563 d'iode à l'état frais. Ce résultat précise la localisation de l'iode dont le professeur Armand Gautier et son distingué chef de laboratoire, le docteur Bourcet, ont montré toute l'importance. En effet, il indique que si les parathyroïdes contiennent de l'iode comme tous les organes, ce métalloïde n'y est pas accumulé comme dans le corps thyroïde où il joue le rôle particulièrement net découvert par Baumann.

» *Conclusion.* — L'analyse chimique, comme l'expérience physiologique, permet de différencier le corps thyroïde des parathyroïdes externes : celles-ci contenant beaucoup moins d'iode (environ 4 fois moins chez le chien). Elle montre que les fonctions des parathyroïdes doivent mettre en jeu autre chose que l'iodothyline et que le rôle de cette substance doit être limité aux fonctions du corps thyroïde, moins indispensables que les premières. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effet de l'ablation du foie sur la coagulabilité du sang.* Note de MM. **DOYON** et **N. KAREFF**, présentée par M. A. Chauveau.

« Si l'on enlève le foie et si l'on fait communiquer la veine-porte avec une veine sus-hépatique, le sang devient incoagulable d'une façon définitive.

» *Expérience.* — Chien de 12<sup>kg</sup> environ, à jeun depuis la veille. On prélève dans une carotide un premier échantillon de sang, puis on pose une ligature de caoutchouc à la base de chaque lobe du foie et l'on enlève les fragments isolés. On pratique la respiration artificielle. On fait ensuite communiquer, au moyen de deux canules et d'un tube de caoutchouc, la veine-porte avec une veine sus-hépatique, puis on prélève

de nouveaux échantillons de sang artériel. Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

Moment	
des prises de sang.	de la coagulation.
<sup>h</sup>	<sup>h</sup>
10.29	10.32
L'ablation du foie est terminée à	10.44
10.47	11.7
Ligature du hile du foie et de la veine-porte	10.50
Établissement de la communication	11.1
11.4	11.12 (1)
11.8 }	incoagulable
11.18 }	

» Le chien meurt à 11<sup>h</sup>20. A l'autopsie, pas de sang ni de caillots dans le cœur; petit caillot mince et mou dans le tube qui faisait communiquer la veine-porte avec la veine sus-hépatique; toutefois, ce caillot ne pouvait nullement empêcher le passage du sang. Les intestins, d'abord congestionnés, s'étaient peu à peu anémiés. On s'est assuré que les canules étaient bien en place. Le foie pesait 157<sup>g</sup>; 15<sup>g</sup> étaient restés en dehors des ligatures.

» *Remarque.* — On peut rapprocher les effets de l'ablation du foie des faits cliniques observés dans les cas de maladies du foie. On sait que certaines maladies du foie s'accompagnent d'une tendance très caractérisée aux hémorragies. E. Dufourt a observé un malade atteint d'insuffisance hépatique dont le sang était devenu à peu près incoagulable; les hémorragies provoquées par l'ablation d'une dent, par exemple, étaient extrêmement difficiles à arrêter. On peut aussi rapprocher les effets de l'ablation du foie de l'action de l'atropine. L'atropine est un poison des nerfs excito-sécréteurs; elle agit vraisemblablement par l'intermédiaire du système nerveux hépatique. »

HYGIÈNE. — *Contribution à l'étude des filtres à sable. Filtres ouverts.*

Note de M. MARBOUTIN.

« Les filtres à sable, comme tous les êtres vivants, se nourrissent; ils empruntent à l'eau leurs aliments et lui rendent en échange une certaine quantité de matières sous des formes diverses.

» L'oxygène, les matières organiques et l'acide carbonique dissous ou en

---

(1) Le caillot mou se redissout peu à peu.

combinaison dans l'eau, paraissent être les substances qui jouent le principal rôle dans l'alimentation des filtres. Nous étudierons successivement leurs transformations. La présente Note a pour but de donner les premiers résultats de nos recherches sur la teneur en oxygène de l'eau issue d'un filtre à sable.

» Cette teneur en oxygène dépend des phénomènes chlorophylliens qui tendent à l'accroître et des phénomènes de respiration et d'oxydation qui tendent, au contraire, à la faire décroître. Il y a donc lieu de présumer que la teneur en oxygène dissous éprouve des variations journalières, nous les avons mises en évidence en dosant l'oxygène dissous dans l'eau issue d'un même filtre pendant une période de 24 heures.

» Les résultats obtenus pour les filtres n° 1 et n° 2 sont reproduits dans le Tableau ci-dessous, ils montrent que :

» 1° La teneur en oxygène dissous dans l'eau issue d'un filtre éprouve des variations journalières importantes, dont l'amplitude peut atteindre 6<sup>mg</sup> par litre et même les dépasser.

*Oxygène dissous par litre.*

Filtre n° 8.....	{	13 <sup>mg</sup> ,2 le 12 avril à 6 <sup>h</sup> du soir.
		6 <sup>mg</sup> ,8 le 13 avril à 6 <sup>h</sup> du matin.

» 2° Le filtre vit pendant la journée aux dépens de l'oxygène dégagé par les algues et pendant la nuit aux dépens de l'oxygène dissous dans l'eau d'alimentation.

*Teneur en oxygène dissous par litre d'eau issue d'un filtre.*

Heures des prélèvements.	10 avril.			11 avril.						
	6 <sup>h</sup> soir.	8 <sup>h</sup> .	10 <sup>h</sup> .	2 <sup>h</sup> matin.	6 <sup>h</sup> .	9 <sup>h</sup> .	Midi.	3 <sup>h</sup> soir.	6 <sup>h</sup> .	8 <sup>h</sup> .
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Filtre n° 1....	13,4	11,9	11,2	10,2	10,2	10,4	11,6	12,0	12,2	11,7
Filtre n° 2....	12,0	13,1	12,2	9,3	8,8	7,6	10,9	12,5	13,2	»

» La fonction qui représente la teneur en oxygène est de forme sinusoïdale ; le maximum se produit le soir après le coucher du Soleil, le minimum se manifeste le matin après le lever du Soleil. Le décalage est de 2 à 3 heures, il paraît être en relation directe avec la durée du passage de l'eau au travers de la couche filtrante.

» Si l'on compare les résultats obtenus pour des filtres d'âge différent, dans une période de marche où ils n'ont jamais laissé passer de *Bacillus coli communis*, on constate que :

» 1° L'amplitude de la variation journalière est très faible pendant la période de mûrissement du filtre.



» 2° La teneur minimum en oxygène dissous dans l'eau issue du filtre est d'autant plus voisine de la teneur de l'eau brute que le filtre est plus jeune.

» 3° La valeur du minimum décroît d'une manière régulière avec l'âge du filtre et la perte de charge pendant les périodes de bon fonctionnement.

» 4° La teneur maximum peut prendre une valeur supérieure à la teneur de l'eau brute et peut même dépasser le point de saturation.

*Teneur en oxygène dissous dans l'eau issue des filtres.*

		Mars.				Avril.							
Filtres.		29.	30.	31.	1.	2.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
N° 1.		mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	Matin.....	»	10,7	11,5	11,3	10,7	10,7	10,1	10,8	»	10,4	9,7	9,3
	Soir.....	12,1	12,1	12,3	12,4	12,8	12,3	12,9	12,2	13,4	12,2	11,9	»
	Perte de charge..	1	2	3	3	4	9	10	12	14	15	17	17
N° 2.		mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	Matin.....	»	11,0	10,7	10,0	10,3	9,9	9,2	9,1	»	9,1	8,4	7,4
	Soir.....	12,6	12,8	12,6	13,2	»	12,8	11,7	12,5	12,0	13,2	12,8	»
	Perte de charge..	8	8	13	18	25	64	73	73	77	79	88	97
N° 8.				mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	Matin.....			11,5	10,5	11,5	9,9	8,7	8,8	»	8,8	»	6,8
	Soir.....		Mise en	11,8	11,3	11,5	12,3	11,1	12,2	»	13,1	13,2	»
	Perte de charge..		marche.	»	3	3	10	8	8	9	9	10	10
N° 10.		mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	Matin.....	»	11,0	10,7	9,7	9,8	9,6	8,7	8,5	»	8,7	Arrêt du filtre.	
	Soir.....	12,3	12,9	12,8	13,4	13,8	12,5	11,6	12,3	»	12,8		
	Perte de charge..	15	17	23	25	41	1,00	1,06	1,14	1,19	1,28		1,82
Eau brute.		mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
	Matin.....	»	»	11,8	»	12,3	12,3	12,3	12,3	»	12,0	»	11,6
	Soir.....	12,1	12,1	12,3	12,3	»	12,0	12,5	12,3	»	12,0	11,6	»

N° 1. — Mis en marche le 24 mars.

N° 2. — Mis en marche le 15 février.

N° 8. — Mis en marche le 30 mars.

N° 10. — Mis en marche le 8 mars.

» Nous ne croyons pas pouvoir formuler des conclusions au point de vue de la conduite des filtres ou de leur surveillance, mais nous croyons devoir faire remarquer que :

» 1° Le mûrissement d'un filtre paraît indiqué par la valeur de l'amplitude des variations journalières (0<sup>mg</sup>,5 au minimum) et la décroissance du minimum journalier de la teneur en oxygène dissous.

» 2° Les plus hautes teneurs en oxygène dissous se manifestant dans la journée et principalement au moment du coucher du soleil ou quelques heures après, il importe que la charge d'eau sur la pellicule filtrante n'éprouve aucune variation décroissante pendant cette période pour éviter les dégagements gazeux qui peuvent entraîner des lambeaux de pellicules filtrantes et mettre à nu le sable qui constitue son support. »

M. **WLADIMIR DE NICOLAÏEW** adresse un Mémoire « Sur le rôle principal de la conductibilité électrique dans le domaine de l'Électrostatique ».

M. **BISKE** adresse un Mémoire ayant pour titre : « Réflexion de la lumière sur l'eau ébranlée ».

A 4 heures un quart l'Académie se forme en Comité secret.

### COMITÉ SECRET.

La Section d'Astronomie présente la liste suivante de candidats, à la place devenue vacante par le décès de M. *Callandreau* :

<i>En première ligne.</i> . . . . .	M. <b>BIGOURDAN.</b>
<i>En seconde ligne, par ordre alphabétique.</i> . . . . .	MM. <b>ANDOYER.</b> <b>MAURICE HAMY.</b> <b>PIERRE PUISEUX.</b>

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 14 MARS 1904.

(Suite.)

*L'eruzione dell' Etna nel 1892.* Vol. I. *Storia e descrizione*, per A. RICCO e S. ARCIDIACONO. Catane, C. Galatola, 1904; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur. Présenté par M. de Lapparent.)

*Atlante della Marina militare italiana*, dal Comm. Prof. FRANCESCO CORAZZINI; parte 2<sup>a</sup> : *La Marina dal secolo IV al XIX.* Florence, pub. par le R. Istituto geografico militare, 1903; 1 vol. in-4° oblong. (Transmis par M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie des Inscriptions. Présenté par M. Bertin. Hommage de l'auteur.)



*Atlas géologique de la Macédoine et de la vieille Serbie*, par J. ZWJITCH. Belgrade, 1903; 1 fasc. in-f°. [En serbe.]

*Note sur une opération analytique et son application aux fonctions de Bessel*, par M. C. CAILLER. (*Mém. de la Soc. de phys. et d'hist. nat. de Genève*; vol. XXXIV, fasc. 4.) Genève, Georg et Cie; Paris, G. Fischbacher, 1904; 1 fasc. in-4°.

*Beobachtungen der internationalen Polhöhensterne am Repsold'schen Meridiankreise der Bonner Sternwarte*, ausgeführt und bearbeitet v. C. MÖNNICHMEYER. Bonn, F. Cohen, 1904; 1 fasc. in-4°.

*Ueber den wahrscheinlichsten Werth der Verbreitungsgeschwindigkeit der Störungen im Aether nach den bisherigen Bestimmungen*, v. BORIS WEINBERG; Theil II. Odessa, 1903; 1 vol. in-8°. [En langue russe.]

*Die Wetterkräfte der Planetenatmosphären*, v. C. MARTI. Osnabruck, A. Liesecke, 1902; 1 fasc. in-8°.

*Formation de la glace au fond des rivières*, par L.-L. WLADIMIROF. Saint-Petersbourg, 1904; 1 fasc. in-8°. [En langue russe.]

*Anales del Instituto y Observatorio de Marina de San Fernando*, pub. por el Director DON TOMAS DE AZCARATE, seccion 2ª : *Observaciones meteorologicas, magneticas y seismicas*, ano 1902. San-Fernando, 1903; 1 vol. in-4°.

*Report of the Commissioner of Education, for the year 1902*; vol. II. Washington, 1903; 1 vol. in-8°.

*Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, session 1903-1904; vol. XXV, n° 1. Edimbourg, Robert Grant et fils; 1 fasc. in-8°.

*Archivo bibliographico da Bibliotheca da Universidade de Coimbra*; vol. IV, n° 1. Coïmbre, 1904; 1 fasc. in-4°.

### ERRATA.

(Séance du 11 avril 1904.)

Note de M. Ed. Maillet, Sur les équations de la Géométrie et la théorie des substitutions :

Page 891, ligne 12, au lieu de  $G'$ , lisez  $G''$ .

Page 892, ligne 1, au lieu de  $(2k - 1)$ , lisez  $(2^k - 1)$ .

Même page, ligne 9, supprimez 27.

Même page, ligne 22, au lieu de  $v'$ , lisez  $v$ .

Même page, ligne 28, au lieu de  $v = \frac{n}{5}$ , lisez  $v < \frac{n}{5}$ .

Même page, ligne 29, au lieu de  $(\log d)$ , lisez  $(\log n)^2$ .

Page 893, ligne 1, au lieu de  $d$ , lisez  $n$ .